HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

HEINRICH ROSE.

SECHSTE AUFLAGE

NACH DEM TODE DES VERFASSERS VOLLENDET

VON

R. FINKENER.

ERSTER BAND.

QUALITATIVE ANALYSE.

LEIPZIG 1867.

COMMISSIONSVERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Vorwort zum ersten Bande.

Alsbald nach Vollendung der französischen Ausgabe von Heinrich Rose's Handbuch der analytischen Chemie*, seit Mitte des Jahres 1862, beschäftigte den Verfasser die Herausgabe dieser sechsten Auflage seines rühmlichst bekannten Werkes. Leider sollte er sie nicht selbst zu Ende führen; am 27. Januar 1864 rief ihn, den rüstigen 69jährigen Mann, nach kurzem Krankenlager an einer Lungenentzündung, ein unerwartet rascher Tod aus seiner wissenschaftlichen und schriftstellerischen Thätigkeit ab, als erst die Bogen 1—22 des ersten Bandes und Bogen 1—12 des zweiten Bandes von ihm selbst revidirt und im Drucke fertig vorlagen.

Herr Dr. Rudolph Finkener, Docent an der Berg-Academie zu Berlin, ein Schüler des Verstorbenen, welcher diesem bereits als Assistent bei den Vorarbeiten zur französischen Ausgabe und auch bei der vorliegenden deutschen hülfreich an die Hand gegangen war, hat seitdem, im Einverständnisse und auf Wunsch der hinterlassenen Familie Heinrich Rose's, die Fortsetzung und Herausgabe des unterbrochenen Werkes übernommen. Durch den mehrjährigen Umgang mit seinem verewigten Lehrer und durch Ueberweisung des von diesem gesammelten und sorgsam vorbereiteten Materials ist derselbe gewifs vorzugsweise berufen und befähigt gewesen, diese neue Ausgabe im Sinne des ursprünglichen Verfassers zu vollenden.

Um die Veröffentlichung der von Heinrich Rose noch selbst fertig gemachten Partien seines Werkes, in Berücksichtigung der nach seinem Tode veränderten Umstände, nicht zu

* Rose (H.), Traité complet de Chimie analytique. Édition française originale. 2 vols. gr.-in-8°. Paris, 1859—62. V. Masson & Fils.

lange hinauszuschieben, wurde die Herausgabe des Buches in vier nahezu gleich starken Lieferungen beschlossen. Dem entsprechend erschien die erste Lieferung des ersten Bandes (Bogen 1—25 umfassend) Anfangs November 1864, die erste Lieferung des zweiten Bandes (ebenfalls Bogen 1—25 umfassend) im August 1865.

Wenn leider die Nachfolge der beiden anderen Lieferungen, durch mancherlei Hemmnisse beeinflufst, länger auf sich warten liefs, als allerseits gewünscht wurde und anfänglich gemuthmafst werden durfte, so wird die Verzögerung, welche jedenfalls der Tüchtigkeit und Zuverlässigkeit des Werkes und überhaupt der Wissenschaft zu gut kommt, doch gewifs nachsichtige Beurtheilung finden, und dem nunmehr bald vollendeten Vermächtnisse eines hervorragenden Meisters in der Chemie die Gunst der Fachmänner bewahrt bleiben, deren es sich zu des Verfassers Lebzeiten in den früheren Auflagen erfreute.

Berlin, im October 1867.

Im Namen der Heinrich Rose'schen Erben:

H. Karsten.

Inhaltsverzeichnifs.

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE.

Wenn bei einer qualitativen chemischen Untersuchung alle unorganische Bestandtheile in einer Substanz bestimmt werden sollen, so kann man zwar häufig schon durch einige, ohne Ordnung angestellte Versuche schnell den einen oder den andern Bestandtheil entdecken; es ist indessen fast immer zweckmäſsiger, dabei einen systematischen Gang zu befolgen. Unterläſst man aus Bequemlichkeit die umständlichere Untersuchung, so kann man leicht groſse Miſsgriffe begehen, und mehrere Stoffe in der zu untersuchenden Verbindung übersehen.

Bei diesen Untersuchungen müssen die nothwendigen allgemeinen chemischen Kenntnisse vorausgesetzt werden.

Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Untersuchungen.

Unterscheidung der unorganischen Substanzen von den organischen.

Wenn man zu der qualitativen Untersuchung einer gegebenen Substanz schreitet, so ist es anzurathen, dieselbe, wenn sie von festem Aggregatzustande ist, einigen vorläufigen Untersuchungen zu unterwerfen, ehe man nach einer systematischen Anleitung die Bestandtheile in derselben zu finden sucht. Zuerst wendet man, man mag gröſsere oder geringere Mengen von der zu untersuchenden Substanz zu seiner Verfügung haben, immer einen sehr kleinen Theil derselben an, um zu sehen, ob in ihr nur sogenannte unorganische Substanzen oder auch organische enthalten sind. Man kann dies auf verschiedene

Weise finden. Ein Anfänger thut am besten, wenn er zu diesem Ende eine kleine Menge von der Substanz in Stücken oder als Pulver, etwa von dem Volumen einer halben Erbse, in eine Glasröhre von weifsem schwer schmelzbaren Glase bringt, die an einem Ende zugeschmolzen ist, einen Durchmesser von einigen Linien, und eine Länge von einigen Zollen haben kann. Das zugeschmolzene Ende dieser Glasröhre kann etwas ausgeblasen sein, doch nur sehr wenig, damit das Glas an dieser Stelle nicht zu dünn ist. Man erhitzt nun das zugeschmolzene Ende, wo auch die zu untersuchende Substanz liegen mufs, durch die Flamme einer kleinen Lampe, indem man die Glasröhre etwas geneigt hält. Die organischen Stoffe werden durch die Einwirkung der Hitze beim nicht vollständigen Zutritt der Luft mehrentheils stark geschwärzt, zugleich bilden sich dann, wenn auch nicht immer, doch in den meisten Fällen, die gewöhnlichen Producte der Destillation organischer Substanzen, braunes empyreumatisches Oel und empyreumatisches Wasser. Ist die organische Substanz flüchtiger Natur, so kann sie sich bei diesem Verfahren bisweilen vollständig verflüchtigen ohne eine Schwärzung hervorzubringen, auch wenn sie mit unorganischen feuerbeständigen gemengt oder verbunden ist. In den meisten Fällen indessen werden durch die Gegenwart der letzteren die flüchtigen Substanzen auf eine ähnliche Weise, wie die nicht flüchtigen durch die Wärme zersetzt. Dies ist namentlich der Fall, wenn solche organische Säuren, die für sich vollständig und unzersetzt sich verflüchtigen, mit unorganischen feuerbeständigen Basen verbunden sind *).

Ob eine zu untersuchende Verbindung, welche organische Substanzen enthält, auch stickstoffhaltig ist, kann man oft schon durch blofses Erhitzen in einer Glasröhre erkennen. Zu dem Ende bringt man während des Erhitzens ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier in die Mündung der Glasröhre, aber in einer solchen Entfernung von der erhitzten Stelle, dafs das Papier durch die Einwirkung der Hitze nicht zersetzt werden kann. Ist der Stickstoffgehalt in der organischen Substanz auch nicht bedeutend, so wird doch bei der Zersetzung derselben das Lackmuspapier durch das sich bildende Ammoniack gebläut. Ist der Stickstoffgehalt bedeutend, so werden sich dann

*) Wenn indessen organische Substanzen jeglicher Art, flüchtige oder nicht flüchtige, mit einem Ueberschufs einer sehr starken organischen Base erhitzt werden, so kann bei Gegenwart von Wasser bisweilen keine Schwärzung erfolgen, weil alle Kohle dann unter Wasserstoffgasentwicklung in Kohlensäure verwandelt wird, welche sich mit der Base verbindet. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn der organische Körper mit einem aufserordentlich grofsen Ueberschufs vom Hydrat eines Alkalis oder einer alkalischen Erde gemengt ist. Ist die organische Substanz zugleich stickstoffhaltig, so wird gewöhnlich der Stickstoff hierbei in Ammoniak verwandelt.

auch Nebel in der Glasröhre erzeugen, wenn ein mit Chlorwasserstoffsäure benetztes Glasstäbchen in dieselbe gebracht wird. Besser findet man den Stickstoffgehalt durch Ammoniak-Erzeugung, wenn man die Substanz mit einem grofsen Uebermaafs von Alkali, oder von Kalkerdehydrat erhitzt. — Am sichersten aber kann man selbst den kleinsten Stickstoffgehalt in einer Verbindung, die zugleich Kohle enthält (wie dies bei allen organischen Substanzen der Fall ist) entdecken, wenn man durch starkes und längeres Glühen einer sehr kleinen Menge derselben mit einem gleich grofsen Volumen von Kalium oder von Natrium in einem engen Reagensglase den Stickstoff in Cyan, und dieses in Berlinerblau verwandelt *).

Wenn keine organische Bestandtheile zugegen sind, so kann man sich durchs Erhitzen in der Glasröhre von der Gegenwart des Wassers und anderer flüchtiger Bestandtheile in der Substanz überzeugen. Das Wasser sammelt sich, gewöhnlich schon im Anfange des Erhitzens an den kälteren Stellen der Glasröhre an; durch einen Streifen von Lackmuspapier, den man in die Glasröhre bringt, so dafs er von dem Wasser benetzt wird, kann man erkennen, ob dasselbe sauer oder alkalisch reagirt. Eine alkalische Reaction läfst auf die Gegenwart des Ammoniaks schliefsen, wenn nicht vielleicht etwas der zu untersuchenden Substanz selbst, die auf Lackmuspapier alkalisch reagiren kann, in den oberen Theil der Glasröhre gekommen ist.

Aufser Wasser werden durch die blofse Einwirkung der Hitze besonders ammoniakalische Salze verflüchtigt, nicht alle indessen unzersetzt; jedoch entsteht dann in den meisten Fällen ein weifses Sublimat, das sich in den kälteren Theil der Glasröhre absetzt, meistentheils aber erst bei der Einwirkung einer stärkeren Hitze, als bei welcher das Wasser verflüchtigt wird. Es ist sehr leicht, sich von der Gegenwart des Ammoniaks im Sublimate zu überzeugen **). Die ammoniakalischen Salze schmelzen theils erst, ehe sie sich verflüchtigen und sich sublimiren, wie das schwefelsaure Ammoniak, theils gehen sie sogleich aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, wie

*) Nach dem Erkalten wird das Geglühte mit wenig Wasser übergossen. (Es mufs dies mit Vorsicht geschehen, da, wenn man zu viel des alkalischen Metalls angewandt hat, durch die Berührung mit Wasser eine kleine Explosion entsteht.) Man filtrirt sodann, versetzt die filtrirte farblose Flüssigkeit (ist sie gefärbt, so hat man zu wenig des alkalischen Metalls angewandt oder nicht stark genug geglüht) mit einer sehr geringen Menge einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welche zugleich etwas Eisenoxyd enthält, und übersättigt darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, worauf bei dem kleinsten Stickstoffgehalt der Substanz Berlinerblau sich entweder sogleich, oder nach einiger Zeit abscheidet.

**) Man mengt dasselbe mit etwas Kali- oder Natronhydrat oder mit Kalkerde, und erhält den bekannten ammoniakalischen Geruch, so wie weifse Nebel vermittelst eines darüber gehaltenen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstabes.

Chlorammonium, theils aber zersetzen sie sich, entwickeln gasförmiges Ammoniak und hinterlassen eine mehr oder weniger feuerbeständige Säure, wie das phosphorsaure Ammoniak und die meisten Ammoniakverbindungen der metallischen Säuren. Nur einige wenige, wie das salpetersaure Ammoniak, zersetzen sich durchs Erhitzen so, dafs sie gasförmige Produkte geben, die kein Ammoniak enthalten.

Aufser den ammoniakalischen Salzen verflüchtigen sich durch die Einwirkung der Hitze auch Salze, welche Quecksilber enthalten; von diesen jedoch besonders nur die sogenannten Haloïdsalze unzersetzt, während in den Sauerstoffsalzen meistentheils das Quecksilber reducirt wird, und sich als metallische Tröpfchen in den kälteren Theilen der Glasröhre absetzt.

Aber aufser diesen genannten Substanzen können sich durch die Einwirkung der Hitze mannigfaltige andere, theils gasförmige, theils flüssige und feste, verflüchtigen, wie namentlich flüchtige Säuren, wie schweflichte und salpetrichte Säure, Kohlensäure, ferner Kohlenoxydgas, Cyangas, Schwefel und einige Schwefelmetalle, Selen und einige Selenmetalle, einige flüchtige Metalloxyde, und aufser Quecksilber auch einige andere flüchtige Metalle.

Wer in Löthrohruntersuchungen geübt ist, kann diese vorläufigen Versuche mit Hülfe des Löthrohrs mit weit kleineren Mengen anstellen. Man bedient sich dazu kleiner Glasröhren von wenigen Linien im Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen sind und erhitzt in diesen die Substanz durch die Löthrohrflamme. Hierzu bedient man sich einer Oel- oder Spirituslampe; mit gröfserem Vortheil einer leuchtenden Gasflamme, welche man sich leicht dadurch verschafft, dafs man in den Cylinder eines Bunsen'schen Gasbrenners eine etwas engere und längere Röhre hineinfallen läfst, die oben etwas flach gedrückt, und ein wenig schräg abgeschnitten ist. Man kann so eine höhere Temperatur hervorbringen, als wenn man bei gröfseren Mengen in gröfseren Glasröhren oder in Reagensgläsern die Flamme einer Lampe anwendet. Die Gegenwart der organischen Substanzen entdeckt man hierbei durch dieselben Erscheinungen, welche oben angeführt worden sind; zugleich aber findet man besser die Gegenwart flüchtiger Stoffe, besonders solcher, welche sich erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verflüchtigen. In dem folgenden Abschnitt, in welchem eine Anleitung zu Löthrohruntersuchungen wird gegeben werden, sind die flüchtigen Substanzen, deren Gegenwart sich bei Löthrohruntersuchungen durch ihre Verflüchtigung erkennen läfst, ausführlich angegeben, weshalb hier darauf hingewiesen wird.

Bei weniger sorgsamen Untersuchungen erhitzt man häufig eine Substanz, um zu sehen, ob sie organischer Natur ist, auf Kohle durch die Löthrohrflamme oder auch selbst auf Platinblech oder in einem

Platinlöffel. In vielen Fällen ist dies auch ganz zweckmäfsig; ein Ungeübter kann indessen weniger leicht auf diese Weise einen geringen Gehalt von organischer Substanz erkennen.

Will man übrigens prüfen, ob eine organische Substanz feuerbeständige unorganische Bestandtheile enthält, so ist die Methode die leichteste und zweckmäfsigste, dafs man einen kleinen Theil derselben auf Platinblech durch die Flamme einer Löthrohrlampe erhitzt, bis sie gänzlich verkohlt ist, und dann die Kohle bei stärkerer Hitze vollständig verbrennt, indem man, vermittelst des Löthrohrs, die Flamme auf die untere Seite des Platinblechs leitet, wodurch zugleich verhindert wird, dafs durch den Luftstrom die zurückbleibende feuerbeständige Substanz, wenn sie von sehr lockerer Beschaffenheit ist, weggeführt wird. Selbst eine sehr kleine Menge eines unorganischen Bestandtheils, welche als Asche zurückbleibt, kann auf diese Weise in grofsen Quantitäten von organischen Substanzen leicht und sicher erkannt werden. Bisweilen mufs man indessen bei der Einäscherung der Kohle auf diese Weise vorsichtig sein, indem nicht unbedeutende Mengen von unorganischen Substanzen, die man gewöhnlich zu den nicht flüchtigen zu rechnen pflegt, bei starker Hitze und beim Luftzutritt sich verflüchtigen können, wie die alkalischen und andere Chlormetalle. — Enthält die Substanz leicht reducirbare Metalloxyde, so wird hierbei oft das Platinblech stark durch das sich reducirende Metall verdorben. Am besten bedient man sich dann flacher Porcellanschälchen. — Einige organische Substanzen, besonders stickstoffhaltige, welche bei der ersten Einwirkung der Hitze schmelzen, geben eine Kohle, welche sich schwer einäschern läfst. Mit Hülfe des Löthrohrs kann man indessen auf Platinblech die Einäscherung bewirken.

Die unorganischen Substanzen erleiden zwar sehr oft durch die Einwirkung der Hitze wesentliche Veränderungen, auch können sie manchmal dadurch schwarz oder schwärzlich gefärbt werden, entweder weil sie eine unwesentliche Beimengung organischer Substanzen (nur als Verunreinigung) enthalten, oder auch aus anderen Ursachen. Wenn man aber zur Gegenprobe eine kleine Menge einer organischen Substanz auf diese Weise erhitzt, so werden die Erscheinungen in den meisten Fällen von so auffallend anderer Natur selbst für einen Anfänger in analytischen Versuchen sein, dafs wohl nur selten ein Zweifel über die wesentliche Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Stoffe nach diesen Versuchen noch übrig bleiben kann. Sollte dies dennoch der Fall sein, so bringe man in einen kleinen Porcellantiegel etwas salpetersaures Kali zum Schmelzen, und werfe eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in das geschmolzene Salz. Bei Anwesenheit von organischen Stoffen erfolgt dann fast ohne Ausnahme eine Verpuffung, was indessen auch bei vielen unorganischen

verbrennlichen Substanzen der Fall ist, wie beim Schwefel, bei den Schwefelmetallen, so wie bei einigen Metallen und metallähnlichen Körpern im fein zertheilten Zustande. Indessen starke Schwärzung durch die Einwirkung der Hitze und Verpuffung durch salpetersaures Kali zugleich findet wohl nur bei organischen Stoffen statt.

Abscheidung der organischen Substanzen von den unorganischen.

Durch die erwähnten Versuche überzeugt man sich von der Gegenwart von organischen Stoffen auch bei Gegenwart von unorganischen. Wenn nun die Bestandtheile von letzteren bestimmt werden sollen und sie mit gröfseren Mengen von organischen Substanzen gemengt oder verbunden sind, so mufs man berücksichtigen, dafs durch die Anwesenheit derselben, besonders solcher, die in ihrem reinen Zustande sich nicht ohne Zersetzung durchs Erhitzen verflüchtigen lassen, das Verhalten vieler unorganischer Stoffe mannigfaltig verändert wird. Sehr viele Oxyde werden aus ihren Lösungen durch Alkalien wegen der Gegenwart solcher organischen Stoffe nicht gefällt, wenn sie auch bei Abwesenheit derselben vollständig fällbar durch Alkalien sind. Wenn aber auch viele unorganische Stoffe durch Reagentien bei Gegenwart von anderen organischen Substanzen auf dieselbe Weise erkannt und abgeschieden werden können, wie es bei Abwesenheit derselben geschieht, so tritt doch oft ein anderer Umstand ein, durch welchen ihre Gegenwart bei qualitativen Untersuchungen aufserordentlich lästig wird. Sehr viele organische Stoffe nämlich, wie Zucker, Gummi, Eiweifs und andere verhindern das Filtriren und Abscheiden der durch Reagentien gefällten unorganischen Bestandtheile in einem sehr hohen Grade. Es ist sehr häufig nicht möglich bei Gegenwart jener organischen Stoffe Metalloxyde und Schwefelmetalle zu filtriren, die man durch Alkalien, durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium gefällt hat. Sie bleiben gewöhnlich sehr lange suspendirt, ohne sich abzusetzen, und dies ist sogar der Fall bei Niederschlägen von hohem specifischen Gewichte, wie bei schwefelsaurer Baryterde und beim schwefelsauren Bleioxyd.

In den meisten Fällen thut man daher am besten, die organische Substanz zu entfernen, wenn die unorganischen Bestandtheile gefunden werden sollen.

Die zu untersuchenden Substanzen sind entweder Flüssigkeiten und breiartige Substanzen, oder von festem Aggregatzustande. In dem ersten Falle werden die organischen Substanzen auf die Weise oxydirt und zerstört, dafs man sie mit Salpetersäure behandelt oder durch die Lösung, so wie durch die mit Wasser verdünnte breiartige Sub-

stanz Chlorgas leitet, oder besser Chlorwasserstoffsäure zusetzt, das Ganze erwärmt und dann nach und nach chlorsaures Kali in kleinen Mengen hinzufügt. Will man die organische Substanz möglichst vollkommen zerstören, so fügt man Alkalihydrat hinzu und leitet Chlorgas hindurch, während man gelinde erwärmt. Auf diese Weise werden die organischen Substanzen, welche die Fällungen der unorganischen Stoffe verhindern oder erschweren können, so zerstört oder verändert, dafs die Abscheidung der unorganischen Stoffe durch die gewöhnlichen Reagentien stattfinden kann.

Diese Methode der Zerstörung der organischen Stoffe wendet man besonders an, wenn die mit den organischen Stoffen verbundenen unorganischen Substanzen bei erhöhten Temperaturen sich verflüchtigen können, wenn z. B. sie aus Quecksilber- oder Arsenikverbindungen bestehen *).

Statt nach dieser Methode können in den zu untersuchenden Verbindungen die organischen Substanzen auch durch vorsichtiges Schmelzen mit salpetersaurem Kali zerstört werden. Ist die Verbindung vom festen Aggregatzustande, so mengt man sie im zerkleinerten Zustande mit gepulvertem salpetersauren Kali, und bringt das Gemenge nach und nach in kleinen Mengen in einen erhitzten Schmelztiegel. Man kann dazu selbst einen Platintiegel wählen, wenn man das salpetersaure Kali vorher mit kohlensaurem Alkali gemengt hat. Bei breiartigen und flüssigen Stoffen setzt man das Salz gleich zur flüssigen Masse, dampft ab, und verfährt wie zuvor.

Sind in den zu untersuchenden Verbindungen die unorganischen Bestandtheile mit sehr grofsen Mengen von organischen vorhanden, sind sie dabei nicht von flüchtiger Beschaffenheit, so thut man besser, dafs man die organischen Substanzen durch Verbrennen zerstört. Am zweckmäfsigsten verfährt man hierbei, wenn man kleine Mengen der zu untersuchenden Verbindung in einem schief gestellten Platintiegel erhitzt; den Deckel legt man so, dafs er ungefähr nur $\frac{2}{3}$ von der Oberfläche des Tiegels bedeckt und rührt mit einem Platindrahte die glühende Substanz von Zeit zu Zeit um. Man kann auch bei kleinen Mengen sich zur Verbrennung eines concaven Platindeckels bedienen, wie er zur Bedeckung gröfserer Platintiegel gebraucht wird; bei gröfseren Mengen der zu untersuchenden Substanz wendet man eine flache Platinschale an. In Vegetabilien und auch in animalischen Stoffen ist die Menge der darin enthaltenen unorganischen Stoffe oft so gering,

*) Im letzteren Falle hat man nicht zu befürchten, dafs durch die Einwirkung des Chlors beim Erhitzen der Flüssigkeit Arsenik als Chlorarsenik sich verflüchtige, indem Arseniksäure gebildet wird, die durch Chlorwasserstoffsäure in Lösungen und bei Abwesenheit von bedeutenden Mengen von concentrirter Schwefelsäure sich nicht in flüchtiges Chlorarsenik verwandelt.

dafs man bedeutende Mengen derselben zu Asche verbrennen mufs, um eine zu einer Untersuchung hinreichende Menge derselben zu erhalten. In diesem Falle geht das Verbrennen zu Asche leicht von statten, wenn die organische Substanz vor der Zerstörung durch die Hitze nicht schmilzt, und die Menge der unorganischen Verbindung nicht zu gering ist. Ist dies aber der Fall, und ist die Verbindung zugleich stickstoffhaltig, so ist die Einäscherung schwierig. Dann ist es am besten, die Substanz erst bei gelinder Hitze in einem irdenen Tiegel zu verkohlen, und die verkohlte Masse in einem Strome von Sauerstoffgas zu verbrennen. Man legt die verkohlte Masse in einen Tiegel von Platin, oder wenn durch die Verbrennung metaphosphorsaure Salze entstehen, wie bei der Verbrennung sehr vieler animalischer Substanzen, oder wenn sie Metalloxyde enthält, die leicht durch Kohle bei höherer Temperatur zu Metall reducirt werden, so bringt man sie in einen Tiegel von unglasirtem Porcellan, bedeckt denselben mit einem durchbohrten Porcellandeckel, durch welchen ein Porcellanrohr geht, vermittelst dessen das Sauerstoffgas in den glühenden Tiegel geführt wird. Der Strom des Gases darf nur sehr schwach sein, weil sonst die Verbrennung zu lebhaft wird, und zu viel Asche mit den verbrannten Gasarten fortgerissen werden kann.

Wenn nach der einen oder der anderen dieser Verfahrungsarten die Kohle vollständig verbrannt worden ist, so wird die Asche, welche aus den unorganischen Bestandtheilen der angewandten Substanz besteht, zur Untersuchung angewandt.

Dialyse. — Die Abscheidung der unorganischen Substanzen von sehr vielen organischen kann oft vortrefflich durch die Dialyse bewirkt werden. So nennt man nach Graham die Trennung aufgelöster Substanzen durch Diffusion. Am zweckmäfsigsten läfst man die zu untersuchenden Flüssigkeiten durch sogenanntes Pergamentpapier*) diffundiren, welches nur den Lösungen solcher Körper den Durchgang verstattet, welche eine Neigung zum Krystallisiren zeigen, während anderen Substanzen, sowohl organischen als auch unorganischen, die im Hydratzustande zu den gallertartigen gehören, der Durchgang durch dasselbe verwehrt oder sehr erschwert ist. Erstere nennt Graham Krystalloïdkörper, letztere Colloïdkörper, weil der thierische Leim der Hauptrepräsentant derselben ist. Zu den letzteren gehören von den organischen Substanzen aufser dem Leim, das Fibrin, Albumin, Caseïn, Gummi, Dextrin, Stärkmehl, Gerbstoff, Caramel und eine grofse Anzahl sogenann-

*) Man bereitet dasselbe indem man ungeleimtes Papier langsam durch concentrirte Schwefelsäure zieht, die mit einem halben Volum Wasser verdünnt worden ist, darauf durch Wasser, und endlich durch Wasser, das etwas Ammoniak enthält, worauf man es bei gewöhnlicher Temperatur trocknet.

der Extractivstoffe; von den unorganischen die Hydrate der Kieselsäure, der Thonerde, des Eisenoxyds, der Zinnsäure u. s. w.

Um Substanzen durch Dialyse von einander zu trennen, kann man sich Bechergläser oder besser Zuckergläser bedienen, deren Boden abgesprengt ist. Dieselben überzieht man mit Pergamentpapier, das man vorher mit Wasser befeuchtet hat, indem man dasselbe mit Bindfaden, oder mit einem Reifen von Gutta percha an dem Glase befestigt. Man kann sich zu diesen Zwecken auch eines gröfseren Trichters bedienen, dessen obern Rand man auf gleiche Weise mit dem Pergamentpapier überzieht. Man stellt darauf den Dialysator (das mit Pergamentpapier verschlossene Gefäfs) in eine cylinderförmige Schale mit horizontalem Boden, und giefst die Lösung der zu trennenden Substanzen in das Innere des Dialysators, während man destillirtes Wasser aufserhalb in die Schale bringt. Die Diffusion, geht nun vor sich, und zwar um so schneller, je geringer die Höhe der Flüssigkeit ist, die auf dem Pergamentpapier steht. Sie mufs daher nicht eine höhere Schicht, als von etwa einem halben Zoll einnehmen. Nach einem oder nach einigen Tagen sind die Krystalloïdsubstanzen in den Flüssigkeiten aufserhalb und innerhalb des Dialysators fast gleichmäfsig vertheilt, während die Colloïdsubstanzen in dem Dialysator gröfstentheils zurückgeblieben sind, weshalb man die äufsere Flüssigkeit ein oder zweimal durch reines Wasser ersetzt.

Man kann auf diese Weise unorganische lösliche Krystalloïdkörper in den kleinsten Mengen vortrefflich von einer grofsen Menge von Colloïdsubstanzen trennen, und auf eine so leichte und bequeme Weise, wie dies auf anderem Wege nicht möglich ist. Vorzüglich kann man sich der Dialyse bedienen, um bei Vergiftungen sehr kleine Mengen von giftigen Substanzen, wenn dieselben im Wasser löslich sind und zu den Krystalloïdkörpern gehören, wie arsenichte Säure, Brechweinstein, auch Strychninsalze u. s. w. von grofsen Mengen breiartiger oder flüssiger Substanzen, wie Eiweifs, Milch, braunes Bier, Blut, thierische Eingeweide u. s. w., welche alle theils Colloïdsubstanzen sind, theils dieselben in grofser Menge enthalten, zu trennen. Gewöhnlich ist die gröfste Menge der arsenichten Säure und der anderen Gifte nach 24 Stunden diffundirt, und befindet sich in der äufseren Flüssigkeit. Diese ist nun zwar keine reine wässrige Lösung des Giftes, z. B. der arsenichten Säure, sondern sie enthält diejenigen organischen Substanzen, die zu den Krystalloïdkörpern gehören, namentlich die Zuckerarten, die in den organischen Substanzen enthalten waren; aber gewöhnlich hindern dieselben nicht die Erkennung der giftigen unorganischen Substanz durch die gewöhnlichen Reagentien. Die Lösung ist farblos oder nur sehr schwach gefärbt, wenn auch sehr dunkelgefärbte Substanzen zur Untersuchung angewandt worden

waren. So erhält man aus sehr dunkel gefärbtem Biere (Porter) eine sehr schwach gelb gefärbte diffundirte Flüssigkeit. — Versuche haben ergeben, dafs man gewöhnlich 70 bis 90 Proc. von der arsenichten Säure in der diffundirten Flüssigkeit wieder erhält, die in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, und mehr, fast die ganze Menge, wenn der Versuch mehrere Tage fortgesetzt, und die äufsere Flüssigkeit durch reines Wasser einige Male ersetzt wird.

Anleitung zu Löthrohruntersuchungen.

Bei qualitativen analytischen Untersuchungen, besonders solcher Substanzen, die aus ziemlich vielen Bestandtheilen bestehen, ist die Hülfe des Löthrohrs fast gar nicht zu entbehren, weil man durch dasselbe gewisse Körper, namentlich mehrere Metalloxyde, mit gröfserer Leichtigkeit und Sicherheit auffinden kann, als es auf nassem Wege möglich ist; besonders wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Es ist jedoch nicht anzurathen, zumal nicht für Anfänger, die qualitative Untersuchung einer Substanz, besonders wenn sie aus vielen Bestandtheilen zusammengesetzt ist, vermittelst des Löthrohrs allein zu bewerkstelligen. Bei solchen, die einfacher zusammengesetzt sind, ist die Untersuchung zwar weniger trügerisch; es ist aber immer leicht möglich, dafs bei der alleinigen Untersuchung durch das Löthrohr einige Bestandtheile, selbst Hauptbestandtheile übersehen werden, weil viele Stoffe, auch solche, welche sehr häufig vorkommen, keine sehr bemerkbaren Erscheinungen zeigen, wenn sie auf trocknem Wege mit der Löthrohrflamme behandelt werden, während andere so starke Reactionen hervorbringen, dafs oft die übrigen dadurch nicht bemerkt werden können.

Wer indessen eine hinlängliche Uebung besitzt, Löthrohrversuche anzustellen, unterwirft die meisten, wenn auch nicht alle Substanzen erst einer Untersuchung mit dem Löthrohr und läfst dieser Untersuchung, um keinen Bestandtheil zu übersehen, eine Analyse auf nassem Wege folgen. Häufig indessen beschränkt man die Analyse nur auf eine Löthrohruntersuchung, wenn man bei derselben vorzüglich nur die Gegenwart von solchen Substanzen finden will, die sich durch das Löthrohr entdecken lassen. Dies ist sehr häufig der Fall bei Untersuchungen, die nur einen technischen Zweck haben. Diese Gründe sind es, weshalb im Folgenden eine Anleitung gegeben werden soll, wie sich in einer Verbindung durch das Löthrohr die Gegenwart Aller

der Bestandtheile auffinden läfst, die durch dasselbe mit Sicherheit erkannt werden können.

Der Gang, welcher einzuschlagen ist, wenn man eine Substanz nur vermittelst des Löthrohrs untersuchen will, soll im Folgenden angedeutet werden.

I. Versuche im Glaskölbchen.

Man erhitzt die Substanz in einem kleinen Glaskölbchen oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre entweder für sich allein, oder mit Reagentien gemengt.

I. — Wenn man die Substanz allein erhitzt, so wird das Erhitzen im Anfange durch die Flamme einer kleinen Lampe bewirkt, um auf die oben S. 2 erwähnte Weise zu untersuchen ob in derselben flüchtige Stoffe und organische enthalten sind. Man verstärkt später die Hitze, indem man eine Löthrohrflamme anwendet. Hierbei bemerkt man, ob der Körper schmilzt oder seinen Aggregatzustand beibehält. Im letzteren Falle mufs man darauf sehen, ob er decrepitirt, und ob er seine Farbe verändert oder nicht. Tritt eine Farbenveränderung ein, so mufs man beobachten ob dieselbe beständig ist, oder ob nicht durchs Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird, wie dies bei sehr vielen Stoffen geschieht, wie z. B. bei Zinkoxyd, Titansäure, Unterniobsäure und anderen Oxyden. Man mufs ferner nachsehen, ob beim Erhitzen der Stoffe eine Lichterscheinung, oder ein Aufblähen der Masse stattfindet.

Wenn auch keine flüchtigen Bestandtheile in den zu untersuchenden Substanzen entdeckt werden sollen, so ist es doch häufig nöthig, sie in kleinen Glaskölbchen zu erhitzen, wenn die Substanzen stark decrepitiren, da durch das Decrepitiren die weiteren Untersuchungen leicht gestört werden können. Es sind besonders die wasserfreien Salze, welche stark decrepitiren, so wie viele in der Natur vorkommende Mineralien, namentlich Schwefelmetalle und deren Verbindungen.

Die Substanzen, welche bei dem Erhitzen im Glaskölbchen aufser den organischen Stoffen unzersetzt oder zersetzt verflüchtigt werden können, sind vorzüglich folgende:

Gasförmige Stoffe, namentlich Sauerstoffgas, das durchs Erhitzen der Superoxyde, mancher Oxyde und einiger Salze entwickelt wird. Es läfst sich leicht erkennen, wenn man während des starken Erhitzens ein glimmendes Holzspähnchen in den oberen Theil der Glasröhre bringt, das bei Anwesenheit von Sauerstoffgas zu brennen anfängt. — Es wird ferner Chlor und Brom gasförmig aus mehreren Verbindungen, namentlich aus denen mit Gold, Platin, Kupfer u. s. w,

ausgetrieben. In gröfseren Mengen kann man das Chlorgas, in kleineren das Bromgas an der eigenthümlichen Farbe, an dem eigenthümlichen Geruch und an den weifsen Nebeln erkennen, die ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab damit erzeugt. — Wasser, Es kann theils als wesentlicher Bestandtheil, theils auch als Decrepitationswasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein. Bei einiger Erfahrung ist es meistentheils leicht, aus der Menge des sich in dem kalten Theil der Glasröhre absetzenden Wassers zu entscheiden, ob dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil der Substanz ausmacht, oder ob es nur hygroscopisches Wasser oder Decrepitations-Wasser ist. Auch untersucht man, ob das erhaltene Wasser sich gegen Lackmuspapier wie reines Wasser verhält, oder ob es eine Säure oder ein Alkali enthält. Reagirt das Wasser alkalisch, so kann dies von Ammoniak herrühren, dessen Gegenwart mit Sicherheit erkannt wird, wenn bei der Näherung eines mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabes weifse Nebel über dem Wasser entstehen.

Flüchtige Säuren von gasförmiger oder flüssiger Form. — Die sauren Salze der Säuren, welche im reinen oder im wasserhaltigen Zustande flüchtig sind, verlieren, wenn sie in einem Glaskölbchen durch das Löthrohr erhitzt werden, den Ueberschufs der Säure, welche ein befeuchtetes Lackmuspapier, das vorher in den Hals des Kölbchens gesteckt wird, stark röthet. Von den neutralen Salzen dieser flüchtigen Säuren werden nur einige durchs Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt. Dies ist besonders bei vielen neutralen salpetersauren Salzen der Fall, die dann das Glaskölbchen mit einem gelbrothen Gase von salpetrichter Säure oder von Untersalpetersäure anfüllen. Indessen ist es sicherer zur Erkennung der salpetersauren Salze dieselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf eine weiter unten erörterte Weise zu behandeln, weil dann alle salpetersauren Salze diese Reaction zeigen. Auch die Säure in den unterschwefelsauren Salzen wird durch Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt, und entwickelt schweflichte Säure. Schweflichte Säure wird ferner ausgetrieben (gemeinschaftlich mit Sauerstoffgas), wenn manche schwefelsaure Salze im Kölbchen stark erhitzt werden. Sie entwickelt sich ferner, wenn gewisse schweflichtsaure oder unterschweflichtsaure Salze (so wie auch Salze mit anderen Säuren des Schwefels) im Glaskölbchen erhitzt werden, wobei bisweilen zugleich auch Schwefel verflüchtigt wird. — Aus mehreren wasserhaltigen Chlormetallen wird durch Erhitzung Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, so wie auch Bromwasserstoffsäure neben Brom aus wasserhaltigen Brommetallen. — In einigen wenigen Fällen kann auch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen durch blofses Erhitzen verflüchtigt werden, wenn nämlich die Verbindung zugleich Wasser enthält, oder wenn das Fluor-

metall mit Fluorwasserstoffsäure verbunden ist. Die Fluorwasserstoffsäure erkennt man besonders daran, dafs sie das Lackmuspapier röthet, das Fernambuckpapier gelb färbt, und das Glas des Kölbchens stark angreift.

Jod. — Es sublimirt sich aus mehreren jodhaltigen Verbindungen, namentlich gemeinschaftlich mit Sauerstoffgas aus mehreren jodsauren Salzen. Ehe es sich als festes Jod im Reagensglase oder im Halse des Kölbchens absetzt, ist es leicht durch die charakteristische violette Farbe des Dampfes zu erkennen.

Schwefel und einige Schwefelmetalle. — Es kann sich Schwefel aus den zu untersuchenden Substanzen sublimiren, wenn er einen Gemengtheil derselben ausmacht, oder wenn sie Schwefelmetalle enthalten, welche durch Erhitzung beim Ausschlufs der Luft einen Theil ihres Schwefels verlieren und sich in niedrigere Schwefelungsstufen verwandeln, wie die höheren Schwefelungsstufen des Kupfers, des Eisens, des Antimons, des Zinns, des Vanadins, des Molybdäns und des Wolframs; oder wenn sie ihren Schwefel ganz oder zum Theil verlieren, wie Schwefelgold, Schwefeltellur und selbst Schwefelwismuth. Es sublimirt sich ferner Schwefel, wie so eben S. 12 bemerkt wurde, durch Erhitzung von schweflichtsauren oder unterschweflichtsauren Salzen. Der Schwefel sublimirt sich in diesen Fällen als Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die bekannte gelbe Farbe des Schwefels erhalten. Aber auch mehrere andere Schwefelmetalle aufser den genannten können einen sehr kleinen Antheil Schwefel beim Erhitzen verlieren, weil beim Erhitzen derselben im Glaskölbchen der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff der Luft einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetall austreibt, welcher dann aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen kann. Dieser setzt sich dann in dem kälteren Theil der Röhre ab. — Nur sehr wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich unzersetzt; es sind dies Schwefelquecksilber, das, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, gewöhnlich eine rothe Farbe erhält, und die Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik, von denen einige von einem Unerfahrenen für blofsen Schwefel gehalten werden können *).

Selen und einige Selenmetalle. Selen kann unter denselben Umständen wie der Schwefel sublimirt werden, theils wenn das Selen ein Gemengtheil der Substanz ist, theils auch wenn sich Selenmetalle darin befinden, die viel Selen enthalten; es ist jedoch zu be-

*) Man erkennt in ihnen die Gegenwart des Arseniks, wenn man etwas von dem sublimirten Schwefelmetall mit Cyankalium gemengt im Glaskölbchen erhitzt, wodurch ein Ring von metallischem Arsenik sublimirt wird, wenn nicht zu viel überschüssiger Schwefel zugleich vorhanden ist.

merken, dafs im Allgemeinen diese Selenmetalle den Ueberschufs an Selen weit schwieriger verlieren, als die analogen Schwefelverbindungen den Ueberschufs an Schwefel. — Das Selen setzt sich in kleiner Menge als röthliches, in gröfserer Menge als schwarzes Sublimat an, das fein gerieben ein dunkelrothbraunes Pulver giebt, und sehr leicht an dem Rettiggeruch erkannt werden kann, den es beim Erhitzen auf Kohle oder auf Platinblech verbreitet. Von den Selenmetallen läfst sich das Selenquecksilber (dessen Pulver immer schwarz, nie roth ist) und das Selenarsenik (das eine schwarze, oder dunkel schwarzbraune Farbe hat) verflüchtigen; doch wird letzteres dabei etwas zersetzt.

Flüchtige Metalle. Es sind dies besonders Arsenik, Quecksilber, Cadmium und Tellur, welche alle Metallglanz und eine schwarze oder graue Farbe haben können. — Das Arsenik sublimirt sich nicht nur, wenn die zu untersuchende Substanz wesentlich aus Arsenik besteht, sondern die Sublimation erfolgt auch aus vielen Arsenikmetallen, welche entweder eine grofse Menge Arsenik enthalten, und sich durchs Erhitzen in eine niedrigere Arsenikstufe verwandeln, oder in welchen das Arsenik nur sehr schwach gebunden ist. Zu den ersteren gehören namentlich höhere Arsenikstufen des Eisens, des Nickels und des Kobalts, welche in der Natur vorkommen; zu den letzteren, welche das Arsenik nur schwach gebunden enthalten, gehören nur die Verbindungen mit dem Antimon und mit dem Wismuth; von diesen Arsenikverbindungen kann die ganze Menge des Arseniks durchs Erhitzen abgetrieben werden. Es geben ferner die arsenichtsauren Salze, welche starke Basen enthalten, beim Erhitzen unter Ausschlufs der Luft metallisches Arsenik. Das sublimirte metallische Arsenik kann selbst in den kleinsten Mengen leicht und sicher an dem charakteristischen Knoblauchgeruch erkannt werden, den selbst Spuren davon beim Erhitzen verbreiten*). — Quecksilber wird aus vielen seiner Verbindungen sublimirt, und kann leichter als jedes andere Metall erkannt werden. Ist die Menge desselben gering, so bildet es oft nur ein graues Sublimat, in welchem aber bei Berührung mit einem Glas- oder Holzstäbchen oder mit einem Eisendraht Quecksilberkügelchen entstehen, die durch die Lupe oder auch schon mit blofsen Augen erkannt werden können. — Cadmium kann aus einigen seiner Legirungen sublimirt werden, und es ist dann an mehreren seiner Eigenschaften, namentlich daran zu erkennen, dafs es beim Er-

*) Um denselben zu entwickeln, schneidet man den Hals des Kölbchens, in welchem das Sublimat des metallischen Arseniks sich befindet, mit der Feile ab, erhitzt ihn sehr wenig durch die Flamme einer kleinen Lampe, so dafs es sich noch nicht verflüchtigt, und bringt sodann das Ende der Glasröhre in senkrechter Stellung unter die Nase.

hitzen an der Luft sich in braungelbes Oxyd verwandelt. Uebrigens zeigt das Sublimat von Cadmium bisweilen eine entfernte Aehnlichkeit mit dem des Arseniks, verbreitet aber beim Erhitzen nicht den Knoblauchgeruch desselben. — Tellur ist weit schwerer zu verflüchtigen; es sublimirt sich in einem kleinen Glaskölbchen erst bei guter Rothglühhitze, und setzt sich, wie Quecksilber, als kleine metallische Tropfen, die aber zu einer festen Masse erstarren, an den kälteren Stellen des Glases an.

Feste flüchtige Oxyde und Säuren. Zu diesen gehören: Antimonoxyd, das erst zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, ehe es als glänzende Krystallnadeln sublimirt (doch ist es oft nur zum geringen Theile, oft gar nicht flüchtig, wenn es während des Erhitzens oxydirt werden kann*). — Tellurichte Säure, die ein etwas ähnliches Verhalten, wie das Antimonoxyd zeigt, doch weit schwerer als dieses sich verflüchtigen läfst, und kein krystallinisches Sublimat bildet. – Arsenichte Säure, welche sich sehr leicht sublimirt, und auch durchs Glühen der Arseniksäure (die sich bei starker Hitze in arsenichte Säure und in Sauerstoffgas verwandelt), so wie auch durchs Glühen mehrerer arsenichtsaurer und mancher saurer arseniksaurer Salze erzeugt wird**). — Osmiumsäure, die sich bei der Erhitzung als weifse Tropfen sublimirt, und dabei einen starken, stechenden, höchst unangenehmen Geruch entwickelt.

Flüchtige Salze und flüchtige salzähnliche Verbindungen. Zu diesen gehören besonders die meisten Salze des Ammoniaks, die sich entweder vollständig verflüchtigen, oder wenn sie an eine feuerbeständige Säure gebunden sind, nur ihr Ammoniak verlieren, das an seinem charakteristischen Geruch zu erkennen ist. Die Ammoniaksalze kann man bei diesen Versuchen ziemlich leicht erkennen und von anderen unterscheiden, wenn man sie mit Soda und Wasser auf Platinblech zu einem Brei anreibt, und diesen Brei schwach erhitzt; es verbreitet sich dann ein Ammoniakgeruch.

Zu den salzartigen Verbindungen gehören besonders: Quecksilberchlorid, das bei einer geringen Hitze zuerst schmilzt und dann sich sublimirt; Quecksilberchlorür, das ohne vorher zu schmelzen,

*) Auf Kohle wird es in der innern Flamme zu metallischem Antimon reducirt, und färbt die Flamme dabei grünlich. Das metallische Antimon raucht stark und giebt einen senkrecht in die Höhe steigenden Rauch von Antimonoxyd, und einen weifsen Beschlag auf Kohle, wenn man mit dem Blasen aufhört.

**) Die arsenichte Säure giebt beim Verflüchtigen keinen Knoblauchgeruch, wenn sie nicht während des Erhitzens mit Körpern in Berührung gekommen ist, welche sie zu Arsenik reduciren können, wie Kohle. Treibt man in einer engen Glasröhre die Dämpfe der arsenichten Säure über dünne Splitter von Holzkohle, die man bis zum Glühen gebracht hat, so erhält man einen Ring von metallischem Arsenik.

sich sublimirt und dessen Sublimat so lange es heifs ist, gelblich ist, nach dem Erkalten aber eine weifse Farbe hat. Aehnlich diesen Chlorverbindungen verhalten sich die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom und Jod, nur mit dem Unterschiede, dafs das Quecksilberjodid, welches eine rothe Farbe hat, ein gelbes Sublimat giebt, welches jedoch gerieben oder schon bei Berührung roth wird.

Aufser Quecksilberchlorid können noch andere Chlorverbindungen sich im Kölbchen sublimiren. Enthält eine Substanz Sesquichlorid des Antimons und des Wismuths, namentlich mit den Oxyden dieser Metalle verbunden, so können daraus die Chloride verflüchtigt werden. Das Antimonchlorid setzt sich indessen gewöhnlich nicht als festes Chlorid, sondern als ölartige Tropfen, die etwas Wasser enthalten, in dem Halse des Kölbchens oder in dem Reagensglase an; das Chlorid des Wismuths kann mehr in fester Form erhalten werden. Bringt man darauf nach dem Erkalten Wasser in das Kölbchen oder in das Reagensglas, so entsteht dadurch eine Milch. — Aus den Verbindungen des Tellurchlorids mit dem Telluroxyde entweicht beim Erhitzen im Kölbchen nur Chlorwasserstoffsäure, und endlich mit Hülfe der Löthrohrflamme Telluroxyd.

II. — In mehreren Fällen behandelt man die zu untersuchenden Substanzen im Glaskölbchen mit gewissen Reagentien. Man wendet hierzu besonders Soda, Cyankalium, zweifach-schwefelsaures Kali und bisweilen auch Holzkohlenpulver an. Wenn es mit Schwierigkeiten verbunden sein sollte, das Gemenge der zu untersuchenden Substanzen mit den genannten Reagentien durch den engen Hals in das Glaskölbchen zu bringen, so kann man sich auch in den meisten Fällen hierzu Reagensgläser von schmalem Durchmesser und schwer schmelzbarem Glase bedienen. Diese sind besonders anzuwenden, wenn die zu untersuchenden Substanzen oder die Reagentien, Wasser enthalten. Wenn dies durchs Erhitzen sich verflüchtigt, so verdichtet es sich im Halse des Kölbchens zu Tropfen, welche bei etwas geneigter Lage in die heifse Kugel des Kölbchens herabfliefsen, wodurch diese sehr leicht zerspringen kann. Bei Anwendung eines Reagensglases kann man leicht die Wassertropfen, unmittelbar nachdem sie sich verdichtet haben, durch Fliefspapier aufsaugen lassen und entfernen, was bei einem Glaskölbchen mit engem Halse schwieriger zu bewerkstelligen ist.

1) Mit Soda behandelt man die zu untersuchende Substanz in einem Glaskölbchen, besonders wenn man in derselben eine Quecksilberverbindung vermuthet. Man mengt die Substanz mit Soda, erhitzt das Gemenge im Glaskölbchen oder im Reagensglase zuerst durch die blofse Flamme einer Lampe und kann darauf die Hitze verstärken, indem man die Löthrohrflamme anwendet. Bei Gegenwart

einer Quecksilberoxyd- oder -oxydulverbindung wird dieselbe zersetzt und zwar vollständig, wenn die angewandte Soda etwas feucht, und mit dem Salze gut gemengt war; es zeigt sich ein graues Sublimat von sublimirtem Quecksilber, in welchem man auf die S. 14 angeführte Weise Quecksilberkugeln erkennen kann. Die Verbindungen des Chlors und des Broms mit dem Quecksilber werden nur theilweise durch Soda reducirt, und man erhält um so weniger metallisches Quecksilber, je trockner die angewandte Soda ist. Das Quecksilberchlorid wird meistentheils in Chlorür verwandelt; jedenfalls indessen erhält man immer so viel metallisches Quecksilber, um sich von der Gegenwart dieses Metalls in der zu untersuchenden Verbindung zu überzeugen. Etwas Ähnliches findet beim Schwefelquecksilber statt, nur wird dasselbe noch mehr als die Chlorverbindungen zersetzt. Quecksilberjodid hingegen widersteht der Einwirkung der trocknen und feuchten Soda, und verflüchtigt sich dabei als gelbes Sublimat*).

Soda wird bisweilen noch angewandt, um im Glaskölbchen metallisches Arsenik aus einigen Verbindungen desselben, namentlich aus Schwefelarsenik zu sublimiren**).

2) Durch Anwendung von Cyankalium im Glaskölbchen oder auch in einem Reagensglase können viele Bestandtheile von Substanzen entdeckt werden, und das Cyankalium ist ein vorzügliches Reagens bei diesen qualitativen Untersuchungen. Da dasselbe sehr leicht schmilzt, so ist bei der Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit demselben im Glaskölbchen kaum die Hülfe des Löthrohrs nothwendig; man braucht in den meisten Fällen das Kölbchen mit dem Gemenge nur durch die Flamme einer Lampe zu erhitzen.

Durch Schmelzen mit Cyankalium wird aus allen Quecksilberverbindungen das Quecksilber als Metall sublimirt, aus den meisten vollständig, namentlich aus den Quecksilberoxydverbindungen, aus dem Schwefelquecksilber und sogar aus dem Quecksilberjodid, das sonst der zersetzenden Einwirkung sehr vieler Reagentien widersteht. Aus den Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers wird dasselbe nur theilweise, wie durch Soda, sublimirt.

Es wird ferner durch Schmelzen mit Cyankalium aus den meisten Verbindungen des Arseniks, dasselbe mag in ihnen im oxydirten, oder im geschwefelten oder in einem andern Zustande enthalten sein, das Arsenik ausgetrieben und verflüchtigt. Es setzt sich das metallische Arsenik als ein mehr oder weniger breiter Ring in dem

*) Die Zersetzung gelingt nur durch Cyankalium, wie weiter unten bemerkt wird.

**) Nur aus dem Schwefelarsenik $As\,S^3$, nicht aus $As\,S^5$ kann ein Theil des Arseniks durch Schmelzen mit Soda im Glaskölbchen sublimirt werden. Auch zu diesem Zwecke wendet man besser Cyankalium an.

Halse des Kölbchens ab, und kann durchs Erhitzen wiederum leicht verflüchtigt und von einer Stelle zur andern getrieben werden. Schneidet man nach dem Erkalten mit einer Feile die Kugel des Kölbchens vom Halse ab, so kann man leicht auf die S. 14 angeführte Weise sich durch den Knoblauchgeruch von der Gegenwart des Arseniks überzeugen.

Leicht und mehr oder weniger vollständig wird das Arsenik aus den Verbindungen der arsenichten und der Arseniksäure mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden, mit der Magnesia, mit der Thonerde, mit dem Manganoxydul und selbst mit dem Zinkoxyd durch Schmelzen im Glaskölbchen mit Cyankalium verflüchtigt; überhaupt wenn Arsenik im oxydirten Zustande mit Basen vereinigt oder gemengt ist, welche durch Cyankalium beim Schmelzen nicht zu Metall reducirt werden können. Man erhält metallisches Arsenik auch dann, wenn diese Basen in einem grofsen Ueberschusse vorhanden sind. — Man erhält ferner durch Cyankalium die ganze Menge des Arseniks, wenn die oxydirten Verbindungen desselben mit Wismuth- und Antimonoxyden verbunden oder gemengt sind; diese Oxyde werden zwar vollständig durch das Cyankalium reducirt, aber die reducirten Metalle verlieren durch blofses Erhitzen ihren Arsenikgehalt vollständig.

Wenn hingegen die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit Cyankalium sich leicht reduciren, mit diesem Salze erhitzt werden, so wird zwar auch die ganze Menge des Arseniks reducirt, aber nur ein Theil desselben verflüchtigt, ein anderer Theil verbindet sich mit dem reducirten Metalle der Base, aus welcher Verbindung es auch durch eine sehr erhöhte Temperatur nicht ausgetrieben werden kann. Vermehrt man die Menge der Base hinreichend, so kann man es leicht dahin bringen, dafs durch Schmelzen mit Cyankalium aus einem solchen Gemenge gar kein Arsenik verflüchtigt wird. Die Menge der hinzugesetzten Metalloxyde mufs aber in manchen Fällen sehr bedeutend sein, um die Verflüchtigung des Arseniks vollkommen zu verhindern; auch müssen dieselben gut mit der arsenikalischen Verbindung gemengt worden sein. Auf diese Weise verhalten sich wenigstens die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit den Oxyden des Kupfers, des Bleis, des Silbers, des Eisens, des Nickels und des Kobalts. Nicht blofs ein Ueberschufs dieser Oxyde, sondern auch die Metalle derselben, so wie metallisches Gold können die Verflüchtigung des Arseniks aus seinen oxydirten Verbindungen beim Schmelzen mit Cyankalium ganz verhindern.

Nicht vollständig und nur zum Theil wird das Arsenik aus dem Schwefelarsenik durchs Schmelzen mit Cyankalium reducirt. Es bildet sich neben Rhodankalium auch ein Schwefelarsenik-Schwefelkalium, das durch Schmelzen mit Cyankalium nicht mehr zersetzt wird. Aber

da aus jeder Art des Schwefelarseniks durch Cyankalium ein bedeutender Theil des Arseniks verflüchtigt wird, so kann leichter als auf andere Weise die Gegenwart des Arseniks im Schwefelarsenik durch Cyankalium erkannt werden. Nur wenn das Schwefelarsenik mit sehr vielem Schwefel gemengt ist, verflüchtigt sich beim Schmelzen mit Cyankalium nur Schwefel und kein Arsenik *).

Ist Schwefelarsenik mit anderen Schwefelmetallen verbunden oder gemengt, welche letztere für sich durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall reducirt werden, so kann durch Cyankalium ein Theil des Arseniks, wenn auch nur oft ein geringer, verflüchtigt und dadurch erkannt werden. Je gröfser indessen die Menge des mit dem Schwefelarsenik verbundenen oder gemengten Schwefelmetalls ist, um so weniger wird durch Schmelzen mit Cyankalium daraus Arsenik verflüchtigt, und die Verflüchtigung desselben findet gar nicht statt, wenn eine grofse Menge des Schwefelmetalls vorhanden ist, so dafs durch Reduction desselben zu Metall so viel von letzterem sich mit Arsenik verbindet, dafs dadurch die Verflüchtigung desselben verhindert wird. Nur wenn Schwefelarsenik mit Schwefelantimon oder mit Schwefelwismuth verbunden ist, so kann durchs Schmelzen mit Cyankalium daraus Arsenik verflüchtigt werden. Aber obgleich man sehr kleine Mengen von Arsenik in den Schwefelverbindungen des Antimons und des Wismuths auf diese Weise entdecken kann, so wird aus oben angeführten Gründen nur ein Theil des Arseniks aus der Verbindung verflüchtigt, und man erhält gar kein sublimirtes Arsenik, wenn zugleich noch andere Schwefelmetalle vorhanden sind, die durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall reducirt werden können, das sich mit dem Arsenik verbindet und seine Verflüchtigung verhindert **).

Man kann annehmen, dafs dieselben Metalle, welche als Oxyde in den oxydirten Verbindungen des Arseniks durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt werden, und dadurch die Verflüchtigung des Ar-

*) In diesem Falle mufs die Mengung von Schwefelarsenik mit Schwefel mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak geschüttelt werden, wobei der gemengte Schwefel ungelöst bleibt. Nach dem Filtriren übersättigt man die Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wodurch das gelöste Schwefelarsenik gefällt wird, das nach dem Filtriren und Trocknen durch Schmelzen mit Cyankalium auf Arsenik geprüft werden kann. Es ist diese Methode zweckmäfsiger als den Ueberschufs des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen, da dieser Ueberschufs eine Modification des Schwefels enthalten kann, die durch Schwefelkohlenstoff nur theilweise gelöst wird, wie z. B. die Schwefelblumen.

**) Dies ist der Grund, warum man im käuflichen Schwefelantimon durchs Schmelzen mit Cyankalium nicht die Spuren von Arsenik entdecken kann, welche sehr häufig darin enthalten sind. Denn dasselbe enthält gewöhnlich noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelblei, deren Metalle nach der Reduction das Arsenik bei höherer Temperatur fest zu halten im Stande sind.

seniks verhindern können, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, auch dies bewirken, wenn sie als Schwefelmetalle mit Schwefelarsenik verbunden sind.

Von den Schwefelverbindungen der Metalle werden die durch Schmelzen mit Cyankalium vollständig reducirt, welche nur die Bildung von Rhodankalium veranlassen; andere wie Schwefelantimon und Schwefelarsenik erzeugen neben Rhodankalium ein Schwefelsalz, das der Zersetzung durch Cyankalium widersteht, und werden daher nur theilweise reducirt. Schwefelzinn bildet mit Cyankalium kein Rhodankalium, sondern nur ein Schwefelsalz, wobei Zinn zum Theil reducirt wird, wenn Zinnsulphuret, aber keine Reduction des Zinns stattfindet, wenn Zinnsulphid angewandt wird.

Zur Reduction der Metalloxyde und Schwefelmetalle vermittelst des Cyankaliums bedient man sich am besten der Glaskölbchen oder enger schwer schmelzbarer Reagensgläser, in denen man nach dem Schmelzen und dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser übergiefst, und von der Lösung das reducirte Metall trennt, welches man weiter untersuchen kann. Es ist hierbei zu bemerken, dafs man nicht unnützer Weise die Lösung, welche viel Cyankalium enthalten kann, mit dem reducirten Metalle in Berührung lassen mufs, weil sonst von diesem nach und nach mehr oder weniger aufgelöst werden kann.

Aufser Arsenik können indessen auch die Verbindungen des Cadmiums durch Schmelzen mit Cyankalium ein metallisches Sublimat im Halse des Kölbchens geben, das von Unerfahrenen für ein Sublimat von metallischem Arsenik gehalten werden kann, und in der That bisweilen Aehnlichkeit damit hat. Nach Abschneiden des Halses giebt es indessen beim Erhitzen nicht den Geruch des Arseniks.

3) Mit dem zweifach-schwefelsauren Kali im geschmolzenen Zustande behandelt man im Glaskölbchen oder im Reagensglase mehrere Salze, um die darin enthaltenen Säuren zu erkennen, wenn diese beim Schmelzen damit aus ihren Salzen ausgetrieben werden können. Sie entweichen dabei theils unzersetzt, wenn sie leicht flüchtig sind, theils werden sie durch die Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt. Letztere können an ihren Zersetzungsprodukten oft leicht erkannt werden.

Man gebraucht das saure schwefelsaure Kali besonders, um die Salpetersäure in allen salpetersauren Salzen zu erkennen. Wenn diese mit saurem schwefelsaurem Kali gemengt durch die Flamme einer Lampe, auch ohne Hülfe des Löthrohrs erhitzt werden, so entwickeln sie einen starken gelbrothen Dampf von salpetrichter Säure oder von Untersalpetersäure. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird aus den chlorsauren Salzen (und zwar ohne Gefahr) Chlor- und Sauerstoffgas entwickelt, von denen ersteres durch den Geruch erkannt wer-

den kann; ebenso kann, aber erst nach längerem Schmelzen, bei überchlorsauren Salzen ein Geruch von Chlor bemerkt werden; aus den bromsauren Salzen wird gleich im Anfange des Schmelzens und vor demselben Sauerstoff und Bromgas entbunden, von denen das letztere sich durch die rothbraune Farbe zu erkennen giebt; aus den jodsauren Salzen verflüchtigt sich erst nach längerem Schmelzen Sauerstoffgas und Jod, als violetter Dampf, und ein noch längeres Schmelzen gehört dazu, um aus den überjodsauren Salzen violettes Jodgas zu entwickeln. Es wird ferner aus den Fluorverbindungen Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben, die daran erkannt werden kann, dafs sie das Glas im Halse des Kölbchens angreift und trübe macht *); aus den Bromverbindungen entwickelt sich leicht erkennbares Bromgas, und ebenso wird aus den Jodverbindungen Jod ausgetrieben, das als violettes Gas sich entwickelt, und in dem kälteren Theil des Halses sich als festes Jod absetzen kann, wenn nicht zu wenig von der Jodverbindung angewandt worden ist. Chlorverbindungen entwickeln fast alle nur Chlorwasserstoffgas mit Spuren von Chlorgas, wenn das Schmelzen lange gedauert hat.

4) Man erhitzt in einigen wenigen Fällen die zu untersuchende Substanz im Glaskölbchen mit Holzkohlenpulver, um auf leichte Weise die Gegenwart der Schwefelsäure in mehreren schwefelsauren Salzen an der Entwicklung von schweflichter Säure zu erkennen. Es sind dies solche schwefelsaure Salze, die bei erhöhter Temperatur die Säure als ein Gemenge von schweflichter Säure und Sauerstoffgas fahren lassen, wie die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Oxyden des Kupfers, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Mangans, des Eisens u. s. w.; durch den Zusatz von Kohlenpulver wird die Entwicklung schon bei niedrigerer Temperatur befördert.

*) Sehr kleine Mengen von Fluor können indessen auf diese Weise nicht mit vollkommner Sicherheit erkannt werden; auch ist zu bemerken, dafs viele Glassorten durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auch bei Abwesenheit von Fluorverbindungen trübe werden. Man mufs deshalb, am besten in einem Reagensglase, so schmelzen, dafs die Wände des Glases nicht mit der schmelzenden Masse, sondern nur mit den Dämpfen in Berührung kommen. Man schmelzt zuerst im Glase das saure-schwefelsaure Kali allein, bis es den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat, und bringt dann die auf Fluor zu prüfende Substanz hinein. Nach dem Erkalten schneidet man den Theil des Glases über der geschmolzenen Masse ab, wäscht ihn auf der Innenseite mit Wasser ab, und trocknet ihn; erst dann kann man mit Sicherheit wahrnehmen, ob das Glas angegriffen ist. Auf diese Weise kann man selbst in solchen Fluorverbindungen das Fluor erkennen, welche durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt werden, wie z. B. im Topas, nur mufs derselbe vorher fein pulverisirt worden sein.

II. Versuche in der offnen Glasröhre.

Nachdem man die zu untersuchende Substanz im Glaskölbchen oder im Reagensglase ohne oder mit Reagentien behandelt hat, erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre zuerst durch die blofse Flamme einer Lampe und dann mit Hülfe des Löthrohrs. Der Zweck hierbei ist, zu sehen, ob bei dieser Erhitzung beim Zutritt der Luft flüchtige Körper gebildet werden. Man hat es dabei in seiner Gewalt, ein stärkeres oder ein schwächeres Strömen von atmosphärischer Luft durch die Glasröhre hervorzubringen, wenn man der Glasröhre während des Erhitzens eine mehr oder weniger geneigte Stellung giebt.

Man wendet die zu untersuchende Substanz gewöhnlich in Stückchen an, von denen man eins in die Glasröhre ziemlich nahe dem Ende schiebt. Nur wenn die Substanz stark decrepitirt, mufs man sie als Pulver anwenden.

Die Länge der anzuwendenden Glasröhren kann ungefähr 3 bis 4 Zoll, ihr Durchmesser 1 Linie betragen. Sie müssen von etwas dickem, schwer schmelzbarem Glase sein.

Die flüchtigen Stoffe, die durch Glühen der zu untersuchenden Substanzen beim Zutritt der Luft gebildet werden, sind theils gasförmig, und können dann in den meisten Fällen durch den Geruch wahrgenommen werden, theils setzen sie sich als Sublimat in den kälteren Theil der Glasröhre an, und zwar nach ihrer gröfseren oder geringeren Flüchtigkeit in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Substanz.

I. — Durch den Geruch wahrnehmbare beim Rösten sich entwickelnde gasförmige Substanzen. Hierzu gehört besonders die schweflichte Säure, die sich bei Gegenwart von Schwefelmetallen erzeugt. Die kleinste Menge der gebildeten schweflichten Säure kann schon an dem Geruch erkannt werden, wenn man die zu untersuchende Substanz in der offenen horizontal gehaltenen Glasröhre glüht, und dann unmittelbar nach dem Glühen das obere Ende derselben unter die Nase bringt, wobei die Glasröhre möglichst senkrecht gehalten werden mufs, doch so, dafs nichts von der Probe herausfällt. Auch wird ein befeuchtetes Lackmuspapier, wenn es in den obern Theil der Röhre geschoben ist, durch schweflichte Säure geröthet. Fast alle Schwefelmetalle entwickeln bei dieser Behandlung schweflichte Säure; einige geben aufser schweflichter Säure noch sublimirten Schwefel, besonders solche, die durch Erhitzen im Glaskölbchen schon einen Theil des Schwefels verlieren, doch ist dies auch abhängig von der mehr oder weniger geneigten Lage der

Glasröhre während des Glühens der Substanz. Bei einigen Schwefelmetallen bilden sich auch noch andere Sublimate, von denen weiter unten die Rede sein wird. Das Schwefelzink, besonders aber das in der Natur vorkommende Schwefelmolybdän, entwickeln beim Rösten am schwierigsten schweflichte Säure. — Wenn mehrere Verbindungen von Schwefel- und Arsenikmetallen im Glaskölbchen geglüht worden sind, und dadurch schon Arsenik verloren haben, so können sie doch beim Rösten in einer offnen Glasröhre einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, wie namentlich der Arsenikkies.

Durch den Geruch beim Rösten in der Röhre kann ferner noch die Gegenwart des Selens in Selenmetallen gefunden werden. Indessen wird hierbei, besonders bei nicht zu starker Neigung der Röhre, Selen selbst und selenichte Säure, letztere krystallinisch, sublimirt.

Einige Arsenikmetalle geben, in der Röhre geröstet, einen Geruch nach Arsenik, doch nur solche, bei denen aufser arsenichter Säure bei nicht zu starker Neigung der Röhre auch noch Arsenik sublimirt wird. Wenn bei der Röstung der Arsenikmetalle in der Röhre nur arsenichte Säure gebildet wird, so kann kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden.

II. — Durch Rösten in der offnen Glasröhre sich sublimirende Substanzen. — Ist das Sublimat weifs, so besteht es gewöhnlich aus Oxyden, welche theils schon als solche in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, theils sich durch Oxydation von Metallen gebildet haben. Hierher gehören vorzüglich folgende:

Arsenichte Säure. Sie bildet sich beim Rösten von Arsenikmetallen, und setzt sich als weifses Sublimat, das unter der Lupe krystallinisch erscheint, in dem kälteren Theil der Glasröhre ab. Die kleinste Menge der sublimirten Säure kann dann auf Arsenik geprüft werden, wenn man die offne Glasröhre an einem Ende auszieht, so dafs ihr Durchmesser nicht gröfser ist, als der einer dicken Stricknadel. Nach dem Erkalten sucht man das Sublimat durch die Löthrohrflamme in diese Verengerung zu treiben, legt einen oder einige feine Kohlensplitter, die man von einer Löthrohrkohle abgelöst hat, vor das Sublimat, erhitzt durch die Flamme einer Lampe zuerst den Theil der Röhre, wo die Kohle liegt, bis zum Glühen, und darauf das Ende der Glasröhre, wo das Sublimat sich befindet, so dafs die Dämpfe desselben über die glühende Kohle streichen, wodurch die arsenichte Säure zu Arsenik reducirt wird, das sich als ein schwarzer Anflug in einiger Entfernung von der Kohle absetzt. Bei sehr kleinen Mengen desselben kann man den sublimirten Anflug durch die Flamme zu einem schmalen Ringe zusammentreiben, der dann metallisch glänzend wird. Man überzeugt sich durch den Geruch beim Erhitzen von der Gegenwart des Arseniks (S. 14). — Sind die Arsenikmetalle mit Schwefel-

metallen verbunden, so zeigt sich beim Rösten in der offnen Röhre ein Geruch nach schweflichter Säure (der auf diese Weise besser erkannt werden kann, als wenn das Rösten auf Kohle geschieht). — Bei manchen Arsenik- und Schwefelmetallen bildet sich durch Rösten die arsenichte Säure leichter, bei manchen schwerer. So erfordert Glanzkobalt zum Rösten in der offnen Röhre ein anhaltendes Glühen durch die Löthrohrflamme. Bei einigen wenigen Arsenikmetallen erhält man durch Rösten in der offnen Röhre aufser arsenichter Säure, wie schon oben S. 23 bemerkt wurde, auch noch metallisches Arsenik. Aus Schwefelarsenik, oder aus Verbindungen, die dasselbe enthalten, sublimirt sich beim Rösten in der offnen Röhre aufser arsenichter Säure auch gewöhnlich noch rothes und gelbes Schwefelarsenik, welches letztere, wie schon früher bemerkt wurde, von einem Unerfahrenen für Schwefel gehalten werden kann. Es sublimirt sich Schwefelarsenik, selbst wenn beim Glühen die Röhre sehr geneigt gehalten wird. Die Menge desselben ist aber um so kleiner, je weniger man von der Substanz genommen hat, je geringer die Erhitzung, und je stärker der Luftzug ist.

Es kann aufserdem noch arsenichte Säure beim Glühen in der offnen Röhre aus Substanzen entwickelt werden, die einen grofsen Ueberschufs von arsenichter Säure oder von Arseniksäure enthalten oder hauptsächlich aus diesen bestehen.

Antimonoxyd. — Es sublimirt sich beim Rösten von Antimon, von Antimonmetallen, von Schwefelantimon, von Antimonoxyd und von Verbindungen, die Schwefelantimon oder Antimonoxyd enthalten. Das sich bildende Sublimat ist weifs und kann durch die Flamme von einer Stelle zur andern getrieben werden, wodurch es sich besonders charakterisirt. In vielen Fällen indessen besteht der Rauch, der durch Rösten antimonhaltiger Substanzen in der offnen Röhre gebildet wird, nicht aus Antimonoxyd allein, sondern enthält antimonsaures Antimonoxyd, das nicht flüchtig ist, und durch das Glühen beim Zutritt der Luft aus dem Antimonoxyd entstanden ist. Ein solches Sublimat kann durch Erhitzung nur zum Theil oder gar nicht verflüchtigt werden. Es bildet sich dies besonders beim Rösten von Schwefelantimon, von Substanzen, die dasselbe enthalten, und von einigen Antimonmetallen, besonders von solchen, die leicht oxydirbar sind. Enthalten antimonhaltige Substanzen Blei, wie z. B. Bournonit, so wird beim Rösten in der Röhre ein weifses Sublimat gebildet, das zum Theil flüchtig, zum Theil nicht flüchtig ist, und aus antimonsaurem Bleioxyd besteht.

Telluroxyd. — Dies Sublimat erzeugt sich beim Rösten des Tellurs und der Tellurmetalle, so wie beim Erhitzen des Telluroxyds und einiger Verbindungen desselben in der offnen Röhre. Das sich verflüchtigende Telluroxyd bildet einen weifsen Rauch, der schmelzbar

und minder flüchtig, als der des Antimonoxyds ist, und sich daher leicht von ihm unterscheiden läfst, indem er bei der Erhitzung in der offnen Röhre nicht fortgejagt werden kann, und zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt. Enthalten die Tellurmetalle Blei, so bildet sich zwar in gröfserer Entfernung von der untersuchten Substanz ein Sublimat von Telluroxyd, aber in geringerer Entfernung von derselben entsteht ein Sublimat von tellurichtsaurem Bleioxyd, gewöhnlich von etwas graulicher Farbe, welches nicht zu Tropfen schmilzt, und daher für antimonsaures Antimonoxyd gehalten werden könnte.

Wismuthoxyd. — Es bildet sich als Sublimat beim Oxydiren in der offnen Röhre von Schwefelwismuth und von Wismuthmetallen; aber fast gar nicht beim Oxydiren von Wismuth. Das Sublimat schmilzt, wenn es erhitzt wird, nicht zu farblosen, sondern zu braunen und gelblichen Tropfen, wodurch es sich vom Sublimate des Telluroxyds unterscheidet. Auch umgiebt sich eine Substanz, die Wismuth enthält, beim Glühen in der offnen Röhre mit geschmolzenem Wismuthoxyd von dunkelgelber Farbe, die beim Erkalten heller wird. Hierdurch kann überhaupt das Wismuth leicht unterschieden und nur mit dem Blei verwechselt werden, dessen metallische Verbindungen, wenn sie auf dieselbe Weise in der offnen Röhre behandelt werden, sich ebenfalls mit einem gelben geschmolzenen Oxyde umgeben; die Farbe desselben ist aber nach dem Erkalten noch blasser, als die vom geschmolzenen Wismuthoxyd. Uebrigens können beide Metalle in ihren Verbindungen durch das Löthrohr leicht auf eine unten anzuführende Methode von einander unterschieden werden.

Es geben noch andere Metalle als Arsenik, Tellur, Antimon und Wismuth weifse Sublimate, wenn gewisse Verbindungen derselben in der offnen Röhre erhitzt werden. Zu diesen metallischen Verbindungen gehören Schwefelblei und Selenblei, die weifse Sublimate von schwefelsaurem und (durch Selen oft etwas röthlich gefärbtem) selenichtsaurem Bleioxyd geben, welche nahe bei der Probe grau und bei starker Hitze schmelzbar aber nicht flüchtig sind *). Es gehören ferner zu diesen Verbindungen Schwefelzinn, das, weil es etwas flüchtig, einen Rauch von Zinnoxyd giebt, der nicht verflüchtigt werden kann; ferner Molybdänsäure, die in einer offnen Röhre erhitzt, theils als weifses pulvriges Sublimat, theils als glänzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle sich absetzt, während Schwefelmolybdän auf gleiche Weise erhitzt, keine sublimirte Molybdänsäure und nur etwas schweflichte Säure giebt.

*) Ueberhaupt giebt Blei in Verbindung mit einigen Metallen oder Metalloiden beim Erhitzen in der Röhre Sublimate, die dadurch entstehen, dafs etwas der Verbindung sich verflüchtigt, und dabei zu einem Bleioxydsalze oxydirt wird.

Sublimate von nicht weifser Farbe werden durch Oxydation in einer offnen Röhre weniger gebildet, wohl aber können gefärbte Substanzen, die auch im Glaskölbchen beim Erhitzen sublimirt werden, leichter noch in einer offnen Glasröhre verflüchtigt werden, wie z. B. Schwefelarsenik (S. 24). Die meisten Quecksilberverbindungen geben beim Erhitzen ein Sublimat von Quecksilber; Schwefelquecksilber verflüchtigt sich theils unzersetzt, theils giebt es ebenfalls metallisches Quecksilber, welches sich, da es flüchtiger als jenes ist, weiter von der erhitzten Stelle absetzt. Die Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers, so wie das Quecksilberjodid sublimiren sich in der offnen Röhre unzersetzt.

Mehrere Chlormetalle verflüchtigen sich in der offnen Röhre theils unzersetzt, theils unter Zersetzung. Chlorblei ähnelt nach seiner Verflüchtigung in der offnen Röhre dem Telluroxyd, indem das Sublimat wie dieses zu Tropfen schmilzt, wenn es erhitzt wird. Es ist jedoch in der offnen Röhre noch flüchtiger, als Telluroxyd. Aus den basischen Verbindungen des Chlorwismuths und des Chlorantimons werden, wie im Kölbchen, Sublimate der Chlorverbindungen verflüchtigt, indem sich dabei mehr oder weniger Oxyd bildet. Mehrere Brom- und Jodmetalle verhalten sich ähnlich; bei letztern zeigt sich gewöhnlich violettes Jodgas, indem sich die Metalle etwas oxydiren. Das Jodblei giebt ein gelbes Sublimat, (so lange das geschmolzene Sublimat warm ist, ist dasselbe braun) und es zeigt sich in der Röhre etwas Jodgas.

Um das Fluor in den Fluormetallen zu erkennen, mengt man die Substanz, in welcher man dasselbe vermuthet, mit etwas vorher geschmolzenem Phosphorsalz, und erhitzt das Gemenge am Ende einer offnen Glasröhre, so dafs ein Theil der Flamme von dem Luftstrome in die Röhre getrieben wird. Es bildet sich dadurch wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure, die durch die Röhre streicht, und sowohl durch ihren Geruch, als besonders dadurch erkannt werden kann, dafs das Glas inwendig angegriffen, und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man mit den wegstreichenden sauren Dämpfen ein befeuchtetes Fernambuckpapier in Berührung, so wird dasselbe gelb.

III. Prüfung auf Schmelzbarkeit und auf Farbenveränderung, welche die Substanzen erleiden und der Flamme mittheilen.

Nachdem man die Substanz im Glaskölbchen und in der offnen Röhre geprüft hat, wird ein anderer Theil für sich in der Flamme des Löthrohrs erhitzt. Man untersucht auf diese Weise sowohl die

Schmelzbarkeit der Substanzen, als auch die Farbenveränderungen, welche einige Substanzen zeigen, oder der Löthrohrflamme mittheilen, und endlich die Veränderungen, welche sowohl die oxydirende als auch die reducirende Löthrohrflamme auf die Substanzen ausübt. Nach den verschiedenen Zwecken und Eigenschaften erhitzt man die Substanzen in der Löthrohrflamme entweder auf Kohle, oder in der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht.

I. — Um die Schmelzbarkeit der Substanzen durch die Löthrohrflamme zu untersuchen, legt man dieselben, wenn sie aus Metallen oder aus leicht reducirbaren Metalloxyden bestehen oder überhaupt Bestandtheile enthalten, die in der Hitze das Platin stark angreifen, auf Kohle und leitet den heifsesten Theil der Löthrohrflamme darauf. Besteht indessen die Substanz aus Bestandtheilen, welche in der Hitze das Platin nicht angreifen, so nimmt man, wenn die Substanz eine feste Masse bildet, einen kleinen Splitter davon, und setzt diesen in der Zange mit Platinspitzen dem heifsesten Punkt der Löthrohrflamme aus.

Von dieser Art sind besonders die in der Natur sich findenden Silicate, die fast alle aus denselben Bestandtheilen, aber in sehr verschiedenen Verhältnissen bestehen, und dann sehr häufig vorzüglich durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit in der Löthrohrflamme von einander unterschieden werden können. Besteht die zu untersuchende Substanz aus kleinen Körnern, so legt man ein Korn auf Kohle und leitet die Löthrohrflamme darauf. Pulverförmige Substanzen knetet man mit etwas Speichel, oder besser, da durch den Natrongehalt desselben die Flamme gelb gefärbt wird, mit destillirtem Wasser zu einem Brei, und erhitzt etwas davon auf Kohle durch die Löthrohrflamme, wobei es jedoch manchmal schwer ist, die pulverförmige Substanz, wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, durch den Luftstrom des Löthrohrs nicht fortzublasen.

Die meisten Metalle schmelzen in der Löthrohrflamme, und werden dann, aufser den sogenannten edlen Metallen, durch die äufsere Flamme oxydirt. Von den edlen Metallen schmelzen in der Löthrohrflamme Gold und Silber, ohne dadurch verändert zu werden; unschmelzbar vor dem Löthrohr sind Platin, Iridium, Palladium, Ruthenium und auch Osmium, das indessen in der äufsern Flamme sich zu Osmiumsäure oxydirt, und als solche sich verflüchtigt. Von den übrigen Metallen, deren Oxyde durch die innere Flamme besonders mit Hülfe von Soda reducirt werden können, sind in der Löthrohrflamme folgende nicht schmelzbar: Molybdän, Wolfram*), Ko-

*) Molybdän und Wolfram werden auf Kohle aus ihren Oxyden nur bei Zusatz von wenig Soda zu Metall reducirt.

balt, Nickel und Eisen. Unter den nicht genannten giebt es zwar noch mehrere unschmelzbare, jedoch kann man diese durch das Löthrohr nicht im metallischen Zustand erhalten.

Die Schwefelmetalle schmelzen meistentheils bei der Behandlung vor dem Löthrohre auf Kohle; dies geschieht oft auch, wenn die Metalle derselben im oxydirten Zustande nicht schmelzbar sind. Viele von ihnen werden aber dabei sehr bald oxydirt, entwickeln, wie beim Erhitzen in der offnen Röhre, einen Geruch nach schweflichter Säure und verwandeln sich in Oxyde.

Von den reinen Metalloxyden sind die meisten unschmelzbar. Mehrere von ihnen werden indessen durch die innere Flamme in niedrigere Oxydationstufen verwandeln, oder auch zu Metall reducirt.

Die unschmelzbaren Oxyde sind:

Baryterde, deren Hydrat und deren Verbindung mit Kohlensäure schmelzbar sind, aber beim Erhitzen auf Kohle sich unter heftigem Kochen in Baryterde verwandelt und dann eine unschmelzbare Masse bilden, die stark alkalisch reagirt.

Strontianerde, deren Hydrat und kohlensaure Verbindung ebenfalls erst schmelzen (die letztere nur an den Kanten und unter Anschwellung) und dann unschmelzbar werden, aber dabei sehr stark mit einem etwas röthlichen Lichte leuchten, das jedoch beim Tageslicht schwer zu bemerken ist. Die erhitzte Masse reagirt alkalisch.

Kalkerde, welche beim Erhitzen ebenfalls stark leuchtet (wenn sie etwas Alkali enthält, so ist dies dem starken Leuchten hinderlich). Die kohlensaure Kalkerde verliert leicht die Kohlensäure, leuchtet dann stärker im Feuer, zerfällt beim Berühren zu Pulver, und reagirt stark alkalisch auf Lackmuspapier.

Magnesia; sie leuchtet stark; die kohlensaure Magnesia verliert sehr leicht die Kohlensäure.

Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Kieselsäure.

Zirconsäure, welche besonders stark beim Erhitzen leuchtet (enthält sie indessen Alkali, so leuchtet sie nicht).

Wolframsäure, welche im Reductionsfeuer schwarz wird.

Chromoxyd.

Antimonsaures Antimonoxyd, welches indessen in der inneren Flamme zu flüchtigem Antimonoxyd reducirt wird, und daher die Kohle mit einem weifsen Rauch beschlägt.

Tantalsäure, Niobsäure und Unterniobsäure, Titansäure.

Uranoxydoxydul und Uranoxyd; letzteres wird durch die Löthrohrflamme zu Oxyd-Oxydul reducirt.

Ceroxydoxydul und Ceroxydul, das beim Erhitzen zu Oxyd-Oxydul oxydirt wird.

Manganoxyd und Mangansuperoxyd, die durch Erhitzen sich in Oxyd-Oxydul verwandeln.

Zinkoxyd, welches durch die innere Flamme reducirt, deshalb nach und nach verflüchtigt wird und einen Beschlag von Oxyd auf der Kohle bildet.

Cadmiumoxyd, das ebenfalls durch die innere Flamme und leichter noch als Zinkoxyd reducirt und schneller verflüchtigt wird, daher einen gelb- oder rothbraunen Beschlag auf der Kohle bildet.

Eisenoxyd, das in der innern Flamme einen Theil seines Sauerstoffs verliert.

Nickeloxyd, Kobaltoxyd, beide können in der innern Flamme zu Metall reducirt, und dann vom Magnete angezogen werden.

Zinnoxyd, das in der innern Flamme reducirt werden kann, eine Reduction, welche ohne Zusatz von Soda oder Cyankalium indessen etwas schwer vollständig gelingt.

Folgende Oxyde hingegen sind schmelzbar:

Antimonoxyd, das nach dem Schmelzen sich leicht verflüchtigt.

Wismuthoxyd.

Bleioxyd, welche beide leicht, namentlich in der innern Flamme zu Metall reducirt werden, das sich durch längeres Blasen nach und nach verflüchtigt und einen gelben Beschlag von Oxyd auf der Kohle absetzt. Der vom Wismuthoxyd ist ein wenig dunkler als der vom Bleioxyd.

Kupferoxyd, das in der äufsern Flamme zu einer Kugel schmilzt, die sich auf der Kohle ausbreitet; in der innern Flamme wird es bei einer Temperatur reducirt, bei welcher das Kupfer noch nicht schmilzt; sobald indessen das Blasen aufhört, überzieht sich das metallische Kupfer mit einer Haut von Oxyd.

Molybdänsäure, welche beim Schmelzen auf der Kohle sich ausbreitet, eingesogen und von derselben zum Theil reducirt wird.

Vanadinsäure, welche dabei in Vanadinsuboxyd verwandelt wird.

Telluroxyd, welches nach dem Schmelzen unter Brausen auf Kohle reducirt wird.

Sehr wichtig ist die Untersuchung auf die Schmelzbarkeit bei den in der Natur vorkommenden Silicaten so wie auch bei anderen Mineralien, da gerade die, welche vorzüglich nur aus sogenannten Erden bestehen, und nicht viel von eigentlichen Metalloxyden enthalten, nur dadurch von einander unterschieden werden. Um die Schmelzbarkeit der Mineralien zu prüfen, legt man am besten einen Splitter da-

von in die Zange mit Platinspitzen, und erhitzt ihn in dem heifsesten Theil der Löthrohrflamme.

Von den am häufigsten vorkommenden Mineralien sind folgende in der Löthrohrflamme ganz unschmelzbar:

Quarz, Corund, feuerfeste Thone, Thonerde- und Magnesiahydrat, schwefelsaure Thonerde, Aluminit, Alaunstein, kohlensaure Kalkerde und Magnesia, Galmei, Spinell, Pleonast, Gahnit, Olivin, Cerit, Zircon, Thorit, Cyanit, Andalusit, Staurolith, Phenakit, Leucit, Talk, Pyrophyllit (unschmelzbar nach der erfolgten merkwürdigen Aufschwellung), Gehlenit, Apatit, Anthophyllit, die Turmaline, welche Lithion enthalten, Allophan, Cymophan, Gadolinit (welcher beim Erhitzen eine merkwürdige Feuererscheinung zeigt und etwas anschwillt), Zinnstein, (welcher in der Reductionsflamme reducirt werden kann), Rutil, Titaneisen, Chromeisen, die in der Natur vorkommenden Oxyde des Eisens (die letzteren, Titaneisen, Chromeisen und die Oxyde des Eisens, sind nur im Oxydationsfeuer unschmelzbar, im Reductionsfeuer aber an den Kanten schmelzbar), Uranpecherz, Tantalit, Columbit, Yttrotantal, Türkis, Dioptas, Chondrodit, Topas.

Folgende Mineralien sind sehr schwer und nur an den Kanten schmelzbar: Feldspath, Albit, Petalit, Anorthit, Labrador, Nephelin, Tafelspath, die Pyroxene, welche viel Magnesia enthalten, Mangankiesel, Meerschaum, Speckstein, einige Arten Glimmer, besonders die, welche im Granite vorkommen, Serpentin, Epidot und Euclas (welche beide durch die erste Einwirkung der Hitze anschwellen), Dichroit, Smaragd, Sodalith, Titanit, Pyrochlor, Schwerstein, Schwerspath, Coelestin, Gyps.

Folgende Mineralien können zu Kugeln geschmolzen werden: die Zeolithe, von denen die meisten bei der ersten Einwirkung der Hitze sich aufblähen, Spodumen, der sich ebenfalls aufbläht, Oligoclas, Mejonit, der beim Schmelzen stark schäumt, Elaeolith, Amphibole, von denen die meisten während des Schmelzens kochen, die Pyroxene, welche kein Uebermaafs von Magnesia enthalten, Idocras, welcher unter Aufblähung schmilzt, Granat, Cerin, Orthit, der unter Kochen schmilzt, Wolfram, Boracit, Hydroboracit, Datolith, Botryolith, Kryolith, Flufsspath, mehrere Arten Glimmer, besonders die, welche Lithion enthalten, die Turmaline, welche kein Lithion enthalten, und Axinit, welche letztere unter Aufblähung schmelzen, Amblygonit, Lasurstein, Hauyn, Nosean, Eudialyt, Pyrosmalith.

Von den im Wasser löslichen Salzen und salzartigen Verbindungen schmelzen zwar die meisten, wenn man sie auf Kohle

der Löthrohrflamme aussetzt, doch werden sie dabei oft von der Kohle zersetzt, und hinterlassen die Base, wenn diese im reinen Zustande unschmelzbar ist, auf Kohle. Die alkalischen Salze ziehen sich nach dem Schmelzen entweder in die Kohle, oder bilden Perlen.

Von den natürlichen Salzen schmelzen mehrere zu Perlen, die oft beim Erkalten krystallisiren. Am auffallendsten geschieht dies beim phosphorsauren Bleioxyd, wodurch dasselbe sich sehr charakterisirt, und leicht erkannt werden kann. Dasselbe schmilzt im Oxydationsfeuer auf Kohle zu einer Kugel, die beim Erkalten eine ganz krystallinische Oberfläche oft mit grofsen und deutlichen Flächen annimmt; in der innern Flamme geschmolzen wird es nicht oder fast nicht reducirt, indem die Kohle nur mit einem geringen Bleirauch beschlägt, aber es erstarrt auch dann beim Abkühlen krystallinisch; in dem Augenblicke, in welchem die Kugel krystallisirt, glüht sie gerade auf.

II. — Die Farbenveränderungen, welche die Substanzen durch die Einwirkung der Hitze erleiden, entstehen meistentheils dadurch, dafs sie zersetzt werden und dann Körper von einer andern Farbe bilden. Sehr viele Substanzen indessen erhalten, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden, beim Erhitzen eine andere Farbe, als sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzen; beim Erkalten verlieren sie die erhaltene Farbe und sehen dann so aus wie vor der Erhitzung. Es giebt dies oft ein sicheres Erkennungsmittel für diese Substanzen ab. Zu diesen gehören besonders folgende: Zinkoxyd, Titansäure, Unterniobsäure (auch Niobsäure, jedoch diese schwächer als jene), welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine weifse, bei erhöhter eine citronengelbe Farbe haben. Es verhalten sich zwar auf diese Weise noch sehr viele Substanzen von weifser Farbe, jedoch nicht in dem Grade wie die angeführten; Mennige, Quecksilberoxyd, chromsaures Bleioxyd und einige andere chromsaure Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur roth oder gelb sind, werden bei einer erhöhten Temperatur, welche indessen noch nicht so hoch ist, dafs sie zersetzt werden könnten, schwarz oder schwarzbraun. Bei vielen Substanzen wird die Farbe, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur haben, durch Erhitzen dunkler, wie beim Bleioxyd und beim Wismuthoxyd. Rothes Quecksilberjodid wird bei sehr geringer Erhitzung schon vor dem Schmelzen und der Sublimation gelb, erhält aber nach einiger Zeit seine rothe Farbe wieder; schneller geschieht dies wenn man es mit einem Glasstab reibt.

III. — Durch die Farbenveränderungen, welche gewisse Substanzen der Löthrohrflamme mittheilen, kann man in sehr vielen Fällen vortrefflich die Gegenwart derselben entdecken. Viele Sub-

stanzen färben die äufsere Löthrohrflamme, wenn sie in der Spitze der innern erhitzt werden. Als Löthrohrflamme bedient man sich zweckmäfsig hierbei einer Gasflamme. Es sind nicht nur schmelzbare Körper, welche auf diese Weise die äufsere Löthröhrflamme färben, sondern auch unschmelzbare, obgleich erstere immer eine intensivere Färbung hervorbringen. Bei vielen, namentlich bei den unschmelzbaren und bei den schwer schmelzbaren Substanzen kann man den Versuch, die geringere oder die gröfsere Schmelzbarkeit zu prüfen, mit dem verbinden, die Farbenveränderungen, die der Flamme mitgetheilt werden, wahrzunehmen. Man klemmt dann einen Splitter der Substanz zwischen die Platinspitzen der Zange. Bei schmelzbaren oder schon gepulverten oder auch bei solchen Substanzen, welche durch Erhitzen stark decrepitiren, wendet man bei weitem zweckmäfsiger und vortheilhafter Platindraht an. Man bringt den durch die Flamme glühend gemachten Draht in die Substanz (welche, wenn sie decrepitirt, vorher sehr fein gerieben wird), wodurch gewöhnlich so viel daran haften bleibt, als zum Versuch nöthig ist. Bleibt hierdurch am Platindraht nichts, oder zu wenig haften, so befeuchtet man das Oehr des Drahts mit etwas destillirtem Wasser (nicht mit Speichel, weil derselbe Natron enthält) und bringt ihn in die Substanz oder in das Pulver derselben. Man trocknet darauf langsam, bringt die Substanz wenn möglich zum Schmelzen und erhitzt sie mit dem Löthrohr in der Spitze der innern Flamme.

Es ist indessen bei den meisten Versuchen, um durch die Färbung der Flamme die verschiedenen Substanzen zu erkennen, gar nicht nöthig sich des Löthrohrs zu bedienen. Nachdem man die zu untersuchende Substanz in dem Oehr des feinen Platindrathes befestigt, hält man sie in die äufsere Hülle der möglichst wenig leuchtenden Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners. Es ist dies der heifseste Theil der Flamme und die Temperatur in demselben beträgt nach Bunsen mehr als 2000°. Diese äufsere Hülle erhält nun durch die Verflüchtigung der verschiedenen Substanzen eine verschiedene Färbung.

Man wendet zu diesen Versuchen einen möglichst feinen ungefähr zwei Zoll langen Platindraht an, dessen Ende man durch Einschmelzen in eine Glasröhre befestigt. (Metalle, Schwefelmetalle und andere Substanzen, die beim Glühen das Platin stark angreifen, werden auf Kohle der Löthrohrflamme ausgesetzt).

Um nach dem Gebrauch den Platindraht zu reinigen, bringt man den Theil, der mit der untersuchten geschmolzenen Substanz in Berührung gewesen ist, in verdünnte Chlorwasserstoffsäure und läfst die Substanz darin auflösen oder aufweichen. Sind aber die Substanzen nicht zu feuerbeständig, so lassen sie sich bei der hohen Temperatur, die der Platindraht, wenn er hinreichend fein ist, in der Flamme annimmt, verflüchtigen.

Je flüchtiger die zu untersuchende Substanz ist, um desto kürzere Zeit dauert die Färbung der Flamme; bei Substanzen indessen, die sehr wenig flüchtig sind, kann sehr lange Zeit hindurch, und zu oft wiederholten Malen bei derselben Probe die Färbung untersucht werden.

Manche Körper färben für sich die Flamme des Löthrohrs nicht, wohl aber, wenn man sie vorher in ganzen Stücken oder als Pulver mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und sie dann in der Zange mit Platinspitzen, oder im Oehr eines Platindrahts in der Flamme erhitzt.

Diese Versuche, um die Farbenveränderungen der Flamme wahrzunehmen, müssen übrigens nicht bei hellem Tageslichte angestellt werden, sondern an einem Orte des Zimmers, wo das Licht durchs Fenster nicht unmittelbar auf die Löthrohrflamme fallen kann.

Die Farben, welche die verschiedenen Substanzen der äufsern Löthrohrflamme mittheilen, sind folgende:

Gelb. Es sind besonders die Natronverbindungen, welche am ausgezeichnetsten die Eigenschaft besitzen, die äufsere Flamme des Löthrohrs oder die Gasflamme intensiv gelb zu färben. Selbst eine grofse Menge beigemengter anderer Salze, namentlich Kalisalze und Lithionsalze, welche für sich die Löthrohrflamme ebenfalls, aber nicht gelb färben, vernichtet die gelbe Farbe nicht.

Roth. Am stärksten wird die Gasflamme oder die äufsere Flamme des Löthrohrs durch Lithionverbindungen roth, und zwar schön carminroth gefärbt. Da das Chlorlithium so leicht schmilzt, und zugleich flüchtig ist, so ist die rothe Färbung durch dasselbe am stärksten. Kalisalze beeinträchtigen die Färbung nicht, wenigstens nicht sehr bedeutend, wohl aber Natronsalze. Nur wenn die Menge des Lithions weit gröfser als die des Natrons ist, so zeigt sich die Reaction des Lithions näher der Probe, während die des Natrons weiter davon sich zeigt. Wenn ein Lithionsalz mit Kali- und mit Natronsalzen zugleich gemengt ist, so zeigt sich fast nur die Reaction des Natrons. Die Silicate des Lithions, namentlich Lithionglimmer, bringen auch die rothe Färbung hervor; nur wenn sie sehr wenig Lithion enthalten, oder wenn sie sehr wenig oder gar nicht schmelzbar sind, so ist die Färbung sehr unbedeutend und man kann sie nur bemerken, wenn man Splitter der Silicate in der Zange mit Platinspitzen der Löthrohrflamme aussetzt. Manche Arten von leicht schmelzbaren Lepidolithen färben schon den äufsern Rand einer Gasflamme schön carminroth, wenn man sie in derselben erhitzt. Wenn die Mineralien sehr wenig Lithion enthalten und sehr schwer schmelzbar sind, so mufs man sie fein pulvern, sie mit einer gleichen Menge von Flufsspath und $1\frac{1}{2}$ oder 2 Theilen zweifach-schwefelsaurem Kali mengen, so viel Wasser hinzufügen, dafs ein dicker Teig entsteht, diesen in das Oehr

des Platindrahtes streichen und in der Spitze der innern Löthrohrflamme zusammenschmelzen; es färbt sich dann die äufsere Flamme stark carminroth. Fast besser noch erkennt man die carminrothe Färbung der Flamme auch in diesen Fällen ohne Hülfe des Löthrohrs in der blofsen Gasflamme. Bei einem gröfseren Natrongehalte ist auch bei Anwendung des Flusses die Farbe der Flamme fast nur gelb oder röthlichgelb. — Eine ähnliche carminrothe Farbe wie die Lithionverbindungen bringen die Strontianerdeverbindungen hervor, jedoch ist die Färbung weniger intensiv roth, als die der Lithionsalze. Chlorstrontium auf Platindraht in der innern Flamme geschmolzen bringt sogleich eine rothe Färbung in der äufsern Flamme hervor. Kohlensaure und schwefelsaure Strontianerde (Strontianit und Coelestin) als Splitter in der Platinzange erhitzt, färben die äufsere Flamme anfangs schwach gelblich, später aber carminroth; dabei leuchtet der Strontianit sehr stark. — Auch die Kalkerdeverbindungen färben die äufsere Löthrohrflamme mit röthlicher Farbe, die indessen einen Stich ins Gelbliche hat. Im Allgemeinen läfst sich indessen nur in einigen Kalkerdesalzen die Gegenwart der Kalkerde so deutlich durch die Löthrohrflamme entdecken, wie die der Strontianerde. Chlorcalcium auf Platindraht geschmolzen färbt die Gasflamme rothgelb, aber nicht so intensiv, als Chlorstrontium. Kalkspath, in der Pincette mit Platinspitzen gehalten, bringt anfangs eine schwachgelbliche Färbung in der äufsern Flamme hervor, später aber, wenn die Kohlensäure fortgetrieben worden ist, tritt eine rothe Färbung ein, die indessen nicht ganz so intensiv ist, als bei der kohlensauren Strontianerde (Bitterspath und Mergel bringen keine rothe Färbung hervor); dabei leuchtet der Kalkspath mit einem hellen Lichte, aber nicht so stark als der Strontianit. Flufsspath leuchtet zuerst schwach grünlich, dann färbt er, wenn er schmilzt, die äufsere Flamme eben so röthlich wie Kalkspath. Gyps und Anhydrit bewirken anfangs nur eine schwach gelbliche Färbung, später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaure und borsaure Kalkerde zeigen keine rothe, sondern eine grüne Färbung. Von den Silicaten der Kalkerde bringt nur der Tafelspath eine der Kalkerde angehörige schwach rothe Färbung in der äufsern Flamme hervor.

Blau. Einige Arsenikverbindungen, namentlich metallisches Arsenik, arsenichte Säure, arseniksaure Salze, wenn ihre Basen keine Färbnng der Flamme hervorbringen, und Arsenikmetalle färben die Flamme, wenn sie mit der Spitze der innern auf Kohle berührt werden, blau und oft intensiv blau. — Auch Antimonverbindungen färben auf gleiche Weise die Löthrohrflamme grünlichblau, aber minder intensiv, als die Arsenikverbindungen; namentlich thut dies das Antimonoxyd, nicht so das antimonsaure Antimonoxyd. — Bleiver-

bindungen, namentlich der Bleibeschlag auf Kohle, können der äufseren Flamme eine azurblaue Färbung ertheilen. Wird der gelbe Beschlag in der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle, ohne einen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verflüchtigt er sich mit einem azurblauen Scheine, wodurch er sich von dem Beschlage des Wismuthoxyds unterscheidet, der durch die Reductionsflamme verschwindet, ohne die äufsere Flamme zu färben. — Die Tellurverbindungen geben auf ähnliche Weise eine blaugrüne Färbung, stärker als die Antimonverbindungen, wenn der Beschlag auf Kohle mit der Reductionsflamme behandelt wird; ebenso bringen die Selenverbindungen unter ähnlichen Umständen eine azurblaue Färbung hervor. — Chlorkupfer und auch Bromkupfer (so wie Chlorwismuth) färben die äufsere Flamme jenes azurblau, dieses mehr grünlich blau.

Violett. Es sind besonders die Kalisalze, welche eine violette Färbung der äufseren Löthrohrflamme bewirken. Am stärksten zeigt sich diese Färbung bei Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium, weil diese Salze sehr flüchtig sind, weniger stark ist sie bei schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, noch weniger bei phosphorsaurem und borsaurem Kali; jedoch dauert die Färbung in diesen Fällen weit länger. Auch die Silicate geben als Splitter in der Platinpincette erhitzt die violette Färbung in der äufsern Löthrohrflamme, und das um so stärker, je reicher das Mineral an Kali ist. Bei einem geringen Kaligehalt bekommt man, wenn man die Flamme nicht richtig auf die Probe leitet, fast gar keine Färbung; berührt man aber die Probe nur mit der Spitze der innern Flamme, und bläst dabei nicht zu schwach, so zeigt sich die Färbung der äufsern Flamme selbst bei einem geringen Kaligehalte noch ziemlich deutlich *). — Fast eben so wie Kali verhalten sich unter gleichen Verhältnissen die Verbindungen des Rubidiums und des Caesiums, so dafs sie durch die Färbung der Löthrohrflamme nicht von denen des Kaliums mit Sicherheit zu unterscheiden sind.

Grün. Eine grüne Färbung der äufsern Löthrohrflamme wird durch Baryterdeverbindungen erzeugt; die Färbung der äufsern

*) Es ist schon oben bemerkt worden, dafs bei Gegenwart von Natron in Kalisalzen die äufsere Löthrohrflamme nur die Reaction des Natrons zeigt (S. 33). Selbst wenn Chlornatrium mit so vielem Chlorkalium gemengt ist, dafs nur $\frac{1}{16}$ vom ersteren zugegen ist, verschwindet die Reaction des Kalis und es zeigt sich nach dem Schmelzen fast nur die des Natrons. Wenn man dann aber die Flamme durch ein Glas betrachtet, das durch Kobaltoxyd stark blau gefärbt ist, so verschwindet die Natronreaction fast ganz, und die des Kali's tritt mit starker Purpurfarbe auf (Bunsen). Auf diese Weise kann man sehr kleine Mengen von Kali in Natronverbindungen eben so gut entdecken, wie kleine Mengen von Natron in Kaliverbindungen ohne Anwendung des Kobaltglases.

Löthrohrflamme ist eigentlich gelbgrün. Chlorbaryum bewirkt die Reaction am schönsten, besonders wenn man nicht zu viel vom Salze angewandt hat; anfangs ist die Farbe der Flamme blasgrün, später aber erscheint sie intensiv gelblich grün. Kohlensaure und schwefelsaure Baryterde als Splitter in der Platinpincette stark erhitzt, färben die Flamme nicht so intensiv grünlich gelb als Chlorbaryum. Durch die Gegenwart der Kalkerde wird die Reaction der Baryterde nicht aufgehoben. — Die äufsere Löthrohrflamme wird ferner grün, und zwar intensiv smaragdgrün durch Kupferoxydverbindungen gefärbt, namentlich thun dies die Verbindungen des Kupferoxyds mit Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. Auch das Jodkupfer bewirkt eine smaragdgrüne Färbung, dagegen Brom- und Chlorkupfer eine azurblaue. — Auch die borsauren Verbindungen bewirken eine grüne Färbung der äufsern Flamme; nur wenn die Borsäure mit einer sehr starken Base verbunden ist, wie im Borax, erscheint die grüne Farbe erst, wenn man das Platinöhr, in welchem die borsaure Verbindung befestigt ist, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, oder wenn man die Verbindung mit zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt hat. Besser noch erscheint die grüne Färbung, namentlich in Verbindungen die wenig Borsäure enthalten, und schwerer aufzuschliefsen sind, wie in manchen Silicaten (Turmalin, Axinit), wenn man sie mit Flufsspath und zweifach-schwefelsaurem Kali mengt. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äufsere Löthrohrflamme oder die Gasflamme durch das sich verflüchtigende Fluorbor gelblich grün. Die grüne Färbung verschwindet, wenn das Fluorbor sich gänzlich verflüchtigt hat und kommt nicht wieder; sie mufs daher während des Schmelzens beobachtet werden; sie dauert oft nur wenige Augenblicke, wenn die Menge der Borsäure sehr gering ist. — Eine ähnliche Färbung der Flamme wie durch Borsäure wird durch die Verbindungen des Thalliums, namentlich durch Chlorthallium hervorgebracht. — Es bringen ferner die phosphorsauren Verbindungen theils für sich, theils nach Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure, eine grüne Färbung der äufsern Flamme hervor. Enthalten sie Wasser, so mufs dasselbe vor der Befeuchtung durch Erhitzen entfernt werden. Statt mit Schwefelsäure kann die Verbindung auch mit zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt, erhitzt werden. Enthalten die Verbindungen viel Natron, so wird zwar, während durch die Schwefelsäure die Phosphorsäure frei wird, die Flamme deutlich blaugrün gefärbt, später zeigt sich indessen die gelbe Farbe des Natrons. — Endlich ertheilen auch die Molybdänverbindungen der Flamme eine grünliche oder vielmehr gelblich grüne Färbung.

Bei manchen Substanzen ist die Färbung der Flamme anfangs von anderer Art als später. Die erstere Färbung rührt von flüchti-

geren Substanzen her, die spätere von den schwerer flüchtigen. Wenn z. B. die Chlorverbindungen der alkalischen Metalle mit Chlorbaryum gemeinschaftlich vorkommen, so zeigen sich zuerst die Färbungen der ersteren, und später erst die des Chlorbaryums.

Spectralanalyse. — Wenn man eine zu untersuchende Substanz auf einen sehr feinen Platindraht gebracht und geschmolzen hat um durch die Farbenveränderungen der Flamme die Bestandtheile zu erkennen, so erhält man noch bei weitem sichere und entscheidendere Resultate, wenn man die Strahlen der gefärbten Flamme auf ein Prisma fallen läfst und das Spectrum betrachtet. Es geschieht dies durch den sogenannten Spectralapparat, wie er von Bunsen und Kirchhoff eingerichtet worden ist.

Der Spectralapparat bietet ein vortreffliches Mittel um die Gegenwart von gewissen Metallen, doch nur besonders von electropositiven, mit Sicherheit selbst in kleinen Mengen aufzufinden, auch wenn sie mit grofsen Mengen anderer gemengt sind. Die zu untersuchende Substanz wird auf die oben S. 32 angeführte Weise in das Oehr eines feinen Platindrahts gebracht und in die äufsere Hülle der Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt. Die Strahlen der gefärbten Flamme fallen durch eine Spaltöffnung, welche im Brennpunkte einer Linse steht, auf diese und dann auf ein Prisma; man betrachtet sodann die gebrochenen Strahlen durch ein Fernrohr. Jedes Metall giebt ein besonderes Spectrum, in welchem verschiedene gefärbte Linien sichtbar sind, die durch die Stelle, welche sie im Spectrum einnehmen, für das Metall charakteristisch sind. Es sind jedoch vorzüglich nur die sehr electropositiven Metalle, deren Gegenwart auf diese Weise erkannt werden kann.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums die empfindlichste. Die Dämpfe desselben wie die seiner Verbindungen geben im Spectrum nur eine und zwar gelbe Linie, die sich durch ihre scharfe Gränze und ihre aufserordentliche Helligkeit auszeichnet; sie fehlt auch nicht, wenn die Verbindungen des Natrons mit Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure und anderen mehr feuerbeständigen Säuren angewandt werden, nur ist sie dann schwächer. Diese Reaction gehört zu den aller empfindlichsten, die man kennt. Sie zeigt sich schon fast immer in dem Spectrum der reinen Gasflamme, und man mufs daher annehmen, dafs alle der Luft ausgesetzten Gegenstände Spuren von einer Natriumverbindung, wahrscheinlich Chlornatrium enthalten.

Die flüchtigen Verbindungen des Kaliums geben ein Spectrum, das nur zwei charakteristische Linien zeigt, eine rothe und, weit nach der anderen Seite des Spectrums, eine violette.

Die Verbindungen des Lithiums geben ebenfalls zwei scharfbegränzte Linien, eine gelbe sehr schwache Linie und eine rothe

glänzende. An Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle andere in der analytischen Chemie bekannte, und steht nur der des Natriums um etwas nach.

Die Verbindungen des Rubidiums, welche nach Bunsen auf keine Weise durch ihr Verhalten gegen Reagentien sich von denen des Kaliums unterscheiden, können nur durch die Linien im Spectrum erkannt werden. Sie zeigen mehrere Linien, von denen besonders zwei indigblaue von grofser Intensität sich auszeichnen; weniger intensiv sind zwei rothe Linien.

Auch die Verbindungen des Caesiums sind wie die des Rubidiums durch Reagentien nicht von denen des Kaliums zu unterscheiden. Sie zeigen aber im Spectrum zwei charakteristische blaue Linien von grofser Intensität, überdiefs noch mehrere, aber weniger intensive rothe, gelbe und grüne Linien auf der entgegengesetzten Seite des Spectrums.

Die Verbindungen des Thalliums sind vorzüglich durch eine einzige grüne Linie sehr ausgezeichnet, die eben so scharf begränzt ist, wie die gelbe des Natriums und die rothe des Lithiums.

Die Calciumverbindungen zeigen, wie die der Metalle der alkalischen Erden überhaupt, Spectren, die den der alkalischen Metalle an Einfachheit bedeutend nachstehen. Das Calcium hat zwei breitere intensive Streifen, einen grünen und einen rothgelben. Nur bei flüchtigen Calciumverbindungen zeigen sich diese Linien; schwefelsaure und kohlensaure Kalkerde zeigen diese Reactionen erst, wenn sie ihre Säuren zum Theil oder vollständig durch Glühen verloren haben, und Silicate, wenn sie entweder mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und dadurch zersetzt worden sind, oder, falls sie dadurch nicht angegriffen werden, wenn einige Milligramme der Verbindung mit Fluorammonium gemengt, erhitzt, und darauf durch Schwefelsäure zersetzt werden. Bei Gegenwart von Alkalien erscheint das Calciumspectrum erst, nachdem die alkalischen Salze verflüchtigt worden sind.

Das Spectrum, welches durch Strontiumverbindungen hervorgebracht wird, zeigt, wie das des Calciums mehrere rothe und rothgelbe Streifen und eine charakteristische, blaue, scharfe Linie.

Das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und der der alkalischen Erden ist das Spectrum der Verbindungen des Baryums. Es zeichnet sich durch grüne Linien aus, welche die übrigen an Intensität übertreffen.

Wenn man einigermaafsen sich in der Anschauung der einzelnen Spectren geübt hat, so ist es nicht nöthig den Stand der einzelnen Linien durch Messung zu bestimmen; ihre gegenseitige Lage, ihre Farbe, ihre Breite und die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den wenig Geübten zur sicheren Orientirung hinreichen.

Sind in einer zu untersuchenden Probe mehrere der durch die Spectralanalyse zu erkennenden Metalle enthalten, so können sie gewöhnlich fast alle durch einen einzigen Versuch erkannt werden. Das Spectrum der metallischen Verbindung, welche am flüchtigsten ist, erscheint zuerst; in dem Maafse, dafs es zu erblassen anfängt, entwickelt sich das der schwerer flüchtigen. Hat man die Chlorverbindungen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden zur Untersuchung, welche von allen Verbindungen dieser Metalle wohl die flüchtigsten sind, und die sich deshalb zur Spectralanalyse am besten eignen, so zeigt sich die Linie des Natriums zuerst, welche von allen immer am deutlichsten hervortritt und gewöhnlich schon durch die Gasflamme allein erzeugt wird; bald darauf erscheint die fast eben so deutliche rothe Linie des Lithiums, dann erst die minder deutliche und mattere rothe Linie des Kaliums. Beide, die des Lithiums und des Kaliums verschwinden bald, dann erst zeigen sich die Linien des Calciums, des Strontiums und des Baryums, und diese besonders deutlich, wenn man die Probe im Oehr des Platindrahts mit etwas Chlorwasserstoffsäure befeuchtet hat.

IV. — Die Zersetzungen, welche einige Substanzen durch die äufsere so wie durch die innere Löthrohrflamme erleiden, bestehen vorzüglich darin, dafs sie in der äufsern Flamme oxydirt, und in der innern Flamme wieder reducirt werden. Die Veränderungen, welche durch die äufsere Flamme hervorgebracht werden, gleichen in den meisten Fällen denen, welche die Körper beim Erhitzen in der offnen Glasröhre erleiden. Man zieht es indessen sehr häufig vor, die Substanz durch die äufsere Flamme auf Kohle zu oxydiren, nicht nur, weil dies dadurch oft vollständiger geschieht, sondern auch, um sie nach der Oxydation auf Kohle mit Reagentien behandeln zu können. So werden z. B. die Schwefel- und Arsenikmetalle in der äufsern Flamme auf Kohle geröstet, um den Schwefel und das Arsenik als schweflichte und arsenichte Säure von den entstandenen Oxyden zu trennen, was bei den Schwefelmetallen vollständiger als bei den Arsenikmetallen gelingt. — Die Reduction, welche Substanzen in der innern Flamme erleiden, geschieht in fast allen Fällen leichter und besser, wenn die Substanz mit Soda oder mit Cyankalium gemengt, und dann durch die Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt wird. Das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei diesem Verfahren wird weiter unten angeführt werden.

Viele oxydirte Substanzen, welche durch die innere Flamme reducirt werden, geben, durch dieselbe auf Kohle erhitzt, einen Beschlag. Die Oxyde, welche einen solchen geben, werden nämlich durch die innere Flamme reducirt, und wenn nun die reducirten Metalle flüchtig sind, so oxydiren sich die Dämpfe derselben, und setzen sich zum

Theil auf der Kohle als Beschlag ab. In vielen Fällen wird, da die Reduction der Oxyde durch Soda begünstigt, und bisweilen allein durch sie bedingt wird, ein solcher Beschlag noch besser durch das Behandeln der Substanz mit Soda in der innern Flamme auf Kohle hervorgebracht, wie dies weiter unten erörtert werden wird. Aber ein Beschlag auf Kohle zeigt sich auch bei gewissen etwas flüchtigen Verbindungen und dann wird er sowohl durch die innere als auch durch die äufsere Flamme erzeugt. Dies findet namentlich statt bei mehreren Chlorverbindungen namentlich bei denen der alkalischen Metalle, so wie bei den Verbindungen letzterer mit Brom und Jod. Andere Chlormetalle wie Chlorblei und Chlorwismuth geben aus diesen Gründen einen sehr starken weifsen Beschlag und verflüchtigen sich gänzlich; Jodblei giebt einen starken gelben Beschlag. Mehrere Schwefelmetalle, welche ein wenig flüchtig sind, wenn sie auf der Kohle in der innern Flamme erhitzt werden, erzeugen einen Beschlag, wenn auch die Oxyde der Metalle nicht flüchtig sind, wie Schwefelzinn, das einen weifsen Beschlag von Zinnoxyd hervorbringt*), Schwefelblei und Schwefelwismuth, die einen weifsen Beschlag von schwefelsaurem Oxyd und einen gelben von Oxyd geben**). Auch selbst die alkalischen Schwefelmetalle können auf diese Weise einen weifsen Beschlag erzeugen, der aus schwefelsauren Alkalien besteht. Aber denselben Beschlag geben auch die schwefelsauren Alkalien selbst, wenn sie durch die innere Löthrohrflamme auf Kohle behandelt werden. Sie reduciren sich zu alkalischen Schwefelmetallen, die dann einen weifsen Beschlag von schwefelsauren Alkalien hervorbringen.

IV. Behandlung der Substanzen mit Reagentien.

Wenn man die Substanzen im Glaskölbchen und in der offnen Röhre, so wie für sich der Einwirkung der Hitze ausgesetzt hat, behandelt man sie mit den drei Reagentien, welche vorzugsweise bei Löthrohruntersuchungen angewandt werden, mit Soda (wasserfreiem kohlensaurem Natron), mit Phosphorsalz (phosphorsaurem Ammo-

*) Dieser weifse Beschlag, den das Schwefelzinn hervorbringt, und der aus Zinnoxyd besteht, unterscheidet sich von den Beschlägen von flüchtigen Metallen oder von Schwefelmetallen dadurch, dafs er in einer nur geringen Entfernung von der untersuchten Substanz sich absetzt, und dafs kein Zwischenraum zwischen derselben und dem Anfange des Anflugs sich bildet. Er läfst sich ferner weder durch die innere, noch durch die äufsere Flamme fortblasen.

**) Werden diese Chlor- und Schwefelmetalle mit Soda auf Kohle behandelt, so ist der Beschlag, wie weiter unten gezeigt werden wird, von anderer Art.

niak-Natron) und mit Borax. Dies geschieht theils auf Kohle, theils auf Platindraht; sehr selten wendet man Platinblech an. — In einigen Fällen bedient man sich zur Entdeckung oder Unterscheidung gewisser Substanzen noch einiger andrer Reagentien.

I. — Behandlung der Substanzen mit Soda. Einige Substanzen geben, wenn sie auf Kohle mit Soda geschmolzen werden, eine Perle, und für diese Substanzen ist dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Andere Substanzen lassen sich mit Soda in der äufsern Flamme nur auf Platindraht zusammenschmelzen, und zwar ist dies besonders bei denen der Fall, welche gegen Natron sich wie eine Säure verhalten. Viele Oxyde werden ferner durch Behandlung mit Soda in der innern Flamme auf Kohle weit leichter reducirt, als dies durch Erhitzen in der innern Flamme allein geschieht, und diese Oxyde lassen sich dann leicht erkennen, wenn sie auf diese Weise in Metalle verwandelt worden sind. Andere Substanzen hingegen werden von der Soda weder auf Kohle reducirt, noch schmelzen sie mit derselben auf Platindraht zusammen; es sind dies besonders die Erden, und einige wenige der sogenannten eigentlichen Metalloxyde.

1) Substanzen, welche mit Soda auf Kohle zu einer Perle geschmolzen werden können. Eine klare, farblose Perle, welche auch nach dem Erkalten klar bleibt, wird durch Soda nur mit Borsäure und Kieselsäure erzeugt. Phosphorsäure giebt nur mit einer geringen Menge von Soda ein klares Glas, das auch beim Erkalten klar bleibt; durch mehr Soda wird dasselbe beim Erkalten milchweifs und undurchsichtig. Was die Kieselsäure betrifft, so kann nicht nur die reine Säure, sondern auch ein Silicat, welches viel Kieselsäure enthält, mit Soda zu einem Glase zusammengeschmolzen werden, das auch nach dem Erkalten klar bleibt, weil das kieselsaure Natron eine gewisse Menge von Basen auflösen kann, welche die Soda aus dem Silicate abgeschieden hatte. Wenn aber die Menge der Basen im Silicate bedeutender ist, so wird zwar das Silicat von der Soda unter Brausen zersetzt; das Ganze kann aber nicht zum klaren Glase geschmolzen werden, weil die Menge des entstandenen kieselsauren Natrons nicht hinreichend ist, um die abgeschiedenen Basen aufzulösen. Silicate, die für sich schmelzbar sind, aber deren Basen für sich nicht schmelzbar sind, geben mit wenig Soda ein klares Glas, das aber durch mehr Soda unklar, und durch eine noch gröfsere Menge unschmelzbar wird, weil sich dann die ganze Menge der für sich unschmelzbaren Basen abscheidet. Die Silicate, welche Kalkerde und Magnesia enthalten, schmelzen mit Soda weniger leicht zu einer Kugel, als die, in denen diese Basen fehlen. — Die Perle, welche durch Zusammenschmelzen mancher Silicate mit Kieselsäure entsteht, ist nicht immer klar und farblos, sondern kann durch Metalloxyde gefärbt sein.

Es ist das Zusammenschmelzen zu einer Perle mit Soda ein wichtiges Unterscheidungszeichen der in der Natur vorkommenden Silicate. Von den häufiger vorkommenden kieselsauren Verbindungen schmelzen folgende mit Soda zu einem klaren Glase zusammen: Quarz, Feldspath, Oligoclas, Albit, Petalit, Spodumen, Leucit, Labrador, Mejonit, Anorthit, Smaragd, die Zeolithe und die feuerfesten Thone. Andere Silicate schmelzen zwar ebenfalls mit Soda zu einer Perle zusammen; diese ist indessen durch Metalloxyde gefärbt, solche Silicate sind: Dioptas, Achmit, Chlorit, Helvin, Axinit, so wie mehrere Arten von Granat und Idocras.

Aufser den vorher genannten Säuren ist es besonders noch die Titansäure, welche auf Kohle mit Soda zusammengeschmolzen werden kann; das Glas ist aber undurchsichtig und weifsgrau. — Die übrigen Substanzen werden entweder von der Soda gar nicht angegriffen, und bleiben dann auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht, oder sie gehen mit der Soda gemeinschaftlich in die Kohle und werden reducirt.

2) Substanzen, welche auf Platindraht mit Soda in der äufsern Flamme zusammengeschmolzen werden können, sind: Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonoxyd, Chromoxyd (das dabei zu Chromsäure oxydirt wird), Vanadinsäure, Telluroxyd, Titansäure und die Oxyde des Mangans; letztere werden dabei zu Mangansäure oxydirt und lösen sich nur in geringer Menge in der Soda auf, doch erhält diese schon durch die kleinsten Quantitäten eine grüne Farbe, wodurch das Mangan leicht erkannt werden kann; die Färbung ist indessen besser auf Platinblech als auf Platindraht zu sehen. Selbst wenn der Mangangehalt einer Substanz nur $\frac{1}{10}$ oder selbst nur $\frac{1}{100}$ Proc. beträgt, erhält man mit Soda leicht eine grüne oder blaugrüne Farbe. Bei einem sehr kleinen Mangangehalte ist es gut, zur Soda etwas Salpeter zu setzen, durch welchen alles Mangan leichter zu Mangansäure oxydirt wird. Bei den geringsten Spuren von Mangan in der zu untersuchenden Substanz ist die geschmolzene Masse nicht grün, sondern schwach bläulich grün, und zwar erst nach dem Erkalten. Ferner gehören hierher: Kobaltoxyd, das indessen auch nur in geringer Menge aufgelöst wird, Bleioxyd und Kupferoxyd.

3) Oxyde, welche durch Soda in der innern Löthrohrflamme auf Kohle reducirt werden. Einige dieser Oxyde reduciren sich dabei zu Metall, das durch längeres Erhitzen in der innern Flamme zum Theil oder ganz verflüchtigt werden kann, während des Verflüchtigens aber sich wieder oxydirt, und sich als Oxyd zum Theil auf die Kohle legt und nach der gröfseren oder geringeren Flüchtigkeit in gröfserer oder geringerer Entfernung von der

Stelle, wo die mit Soda gemengte Substanz erhitzt wurde, einen Beschlag auf der Kohle bildet. Andere reducirbare Oxyde, deren Metalle nicht flüchtig sind, werden reducirt, ohne dafs sich ein solcher Beschlag bildet; das reducirte Metall kann durch Pulverisirung und Abschlämmung des Theils der Kohle, wo die Reduction geschah, erhalten und dann leicht erkannt werden. Sehr oft können, wie schon oben bemerkt wurde, viele Oxyde durch die blofse innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle zu Metall reducirt werden, aber immer geschieht auch in diesem Falle die Reduction leichter und sicherer, wenn Soda zugleich mit angewandt wird. Durch die Mengung mit Soda können nicht nur die Oxyde der reducirbaren Metalle leichter als für sich durch die Löthrohrflamme reducirt werden, sondern auch die Verbindungen derselben mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und selbst mit Arsenik, und die Verbindungen der Oxyde dieser Metalle mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., welche letztere ohne Soda durch die innere Flamme in Schwefel-, Phosphor- und Arsenikmetalle verwandelt werden, die, wie die andern genannten Verbindungen entweder gar nicht oder nur unvollständig durch die innere Löthrohrflamme reducirbar sind. Mehrere dieser Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig und werden von der Kohle und durch die innere Löthrohrflamme nicht oder nur unvollständig zu Metall reducirt, sie geben daher auf Kohle einen Beschlag, der von anderer Art ist, als der welcher durch Verflüchtigung der Metalle hervorgebracht wird, und der aus reinem Oxyde besteht; wie dies schon oben S. 40 bemerkt wurde. Durch die Behandlung mit Soda aber in der innern Flamme werden diese Verbindungen in mehr oder weniger reine Metalle verwandelt, und der Beschlag, den sie dann auf Kohle hervorbringen, ist daher derselbe, wie der, den die Oxyde und die Metalle selbst vermittelst der innern Löthrohrflamme erzeugen. Man mufs indessen die Schwefel-, Selen-, Phosphor-, und ganz besonders die Arsenikmetalle vor der Behandlung mit Soda auf der Kohle durch die äufsere Flamme rösten und so vollständig wie möglich oxydiren. Es ist anzurathen, sie nach der Röstung, mit der innern Flamme zu behandeln, dann wiederum zu rösten, und das Oxydiren und Reduciren mehrere Male zu wiederholen, ehe man sie mit Soda behandelt. Dieses Verfahren ist bei der Behandlung der Arsenikmetalle deshalb nothwendig, weil nach der Reduction mit Soda die Metalle, wenn sie einen kleinen Gehalt an Arsenik zurückgehalten haben, viele ihrer Eigenschaften dadurch verlieren, und schwerer erkannt werden können. Bei der Röstung der Arsenikmetalle ist es anzurathen, damit in einer offnen Glasröhre anzufangen, wobei das meiste Arsenik sich als arsenichte Säure in der Röhre absetzt, und sich nicht als Dampf mit der Luft des Zimmers vermischt (S. 23). Es kann dabei

auch leichter ein Gehalt von Schwefel im Arsenikmetall durch den Geruch von schweflichter Säure erkannt werden. Wenn dadurch das meiste Arsenik verflüchtigt worden ist, wird das Rösten auf der Kohle vollendet.

Da durch die Reduction mit Soda die kleinsten Mengen von reducirbaren Metalloxyden, wenn sie in grofsen Mengen von nicht reducirbaren Stoffen enthalten sind, mit grofser Sicherheit gefunden werden können, so soll das Verfahren hierbei, wie es schon von Bergman, Gahn und Berzelius ausgeführt wurde, beschrieben werden.

Die zu untersuchende Substanz wird gepulvert, mit Soda und etwas Speichel zu einem Teige gemengt, und auf die Kohle gelegt, worauf man sie mit gutem Reductionsfeuer behandelt; nach einiger Zeit setzt man noch etwas Soda hinzu und bläst so lange bis fast alles in die Kohle gedrungen ist. Die Kohle wird an der Stelle, wo die Soda eingedrungen ist, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, und mit einem Messer wird die Kohle so weit losgebrochen, als sie von der Soda durchzogen worden ist, worauf dieselbe in einem kleinen Achatmörser sehr fein gerieben wird. Man fügt darauf mit einer Spritzflasche Wasser hinzu, und schlämmt die feine Kohle ab; das Reiben und das behutsame Abschlämmen wird so oft wiederholt, bis alle Kohle entfernt ist. Enthält die zu untersuchende Substanz kein reducirbares Metall, so ist der Mörser leer; aber enthält sie auch nur die kleinste Menge eines reducirbaren Metalls, so finden sich am Boden des Mörsers, wenn das Metall geschmolzen und dehnbar ist, platt gedrückte, glänzende Metallblättchen; ist das Metall spröde, oder nicht geschmolzen, so findet sich ein metallisches Pulver. In allen Fällen sieht man dann metallische Streifen im harten Mörser, die durch die Friction beim Reiben erzeugt worden sind. Die Ausplattung der geschmeidigen Metalle ist Ursache, dafs die kleinsten Mengen derselben als gröfsere Plättchen von blanker Oberfläche erscheinen, so dafs man über die Menge derselben in der angewandten Substanz getäuscht werden kann. Man kann auf diese Weise bei Proben, wie man sie bei Löthrohrversuchen anwendet, einen Gehalt von einem halben Procent Zinn, und vom Kupfer jede Spur finden und sichtbar machen. — Man mufs sorgfältig bei diesen Versuchen verfahren, von der losgebrochenen Kohle nichts wegspringen lassen, und das Reiben und Abschlämmen derselben recht vollständig bewirken. Denn ist die Kohle nicht vollständig entfernt, so kann ein Unerfahrener leicht Kohlenpulver für pulverförmige spröde Metalle halten.

Wenn mehrere Metalle in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, so erhält man sie gewöhnlich als eine Legirung; einige indessen erhält man einzeln, wie z. B. Kupfer und Eisen.

Besteht die zu untersuchende Substanz aus Oxyden, die nicht

reducirt werden können, so lassen sich oft Spuren von reducirbaren Metallen schwer durch die Behandlung mit Soda entdecken. In diesem Fall mufs ein wenig Borax hinzugefügt werden, der, vereint mit der Soda dazu beiträgt, das nicht reducirbare Oxyd aufzulösen. Nur auf diese Weise lassen sich in mehreren Arten von Rutil, in manchen Columbiten, in den Tantaliten, in den Yttrotantaliten, im Euclas und in manchen Arten des Smaragds durch das Löthrohr die Spuren von Zinn finden, die sie enthalten.

Mit sehr grofsem Vortheile kann man sich bei den Reductionen schwer reducirbarer Metalloxyde und Schwefelmetalle des Cyankaliums bedienen, das energischer als Soda reducirt. Nur der Umstand, dafs man bei der Befeuchtung der Substanzen sich gewöhnlich des Speichels bedient, und daher aus Versehen Stückchen dieser gefährlichen Substanz in den Mund geführt werden können, so wie auch die hygroscopische Eigenschaft des Salzes, welche verhindert, dafs es in dem Löthrohrkasten mit den anderen Reagentien gemeinschaftlich aufbewahrt werden kann, sind die Ursachen, dafs der Gebrauch desselben nicht allgemeiner geworden. Aber besonders bei der Untersuchung sehr zusammengesetzter Stoffe wird es mit grofsem Vortheil angewandt, wie dies in der Folge bemerkt werden wird.

Oxyde oder andere metallische Verbindungen, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden können, deren Metalle aber mehr oder weniger flüchtig sind und deshalb einen Beschlag auf Kohle absetzen, sind folgende:

Die Oxyde des Antimons; das reducirte Metall ist spröde, raucht stark bei längerem Erhitzen, und giebt einen starken weifsen Beschlag*). — Telluroxyd, dessen Metall ebenfalls spröde ist, und auch einen weifsen Beschlag giebt; die Löthrohrflamme wird dabei stärker blau gefärbt als durch Antimonverbindungen; — Zinkoxyd, welches, ohne dafs metallisches Zink erhalten werden kann, einen weifsen Beschlag giebt, der, so lange er heifs, citronengelb ist. Wenn man die Spitze der äufsern Löthrohrflamme auf den Beschlag richtet, so bleibt er unverändert; wenn aber die innere Flamme auf ihn gerichtet wird, so verschwindet das Oxyd an der Stelle, die von der reducirenden Flamme getroffen wird; — Cadmiumoxyd, welches ohne dafs Metall erhalten werden kann, in ziemlicher Entfernung von der Probe einen braunrothen Beschlag absetzt, dessen Farbe erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann; — Wismuthoxyd, welches sich leicht zu metallischen Körnern reduciren läfst, die

*) Wenn zu viel Soda das Metall überdeckt, so kann die Verflüchtigung des Metalls zum Theil verhindert werden.

spröde sind, und unter dem Hammer zerspringen und bei fortgesetztem Blasen einen gelben Beschlag auf der Kohle absetzen; — *Bleioxyd*, das sich ebenfalls leicht zu metallischen Kugeln reduciren läfst, und bei längerem Blasen einen gelblichen Beschlag (der Aehnlichkeit mit dem des Wismuths hat, aber von etwas lichterer Farbe ist), auf der Kohle bildet; man kann indessen das reducirte Blei vom Wismuth dadurch unterscheiden, dafs die reducirten Körner sich durch den Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind.

Die meisten von diesen Oxyden geben auch ohne Soda den Beschlag auf Kohle, wenn sie durch die innere Flamme erhitzt werden. Aber durch Soda wird die Reduction begünstigt, und daher der Beschlag schneller und deutlicher hervorgebracht. Es ist schon oben S. 40 bemerkt worden, dafs viele Verbindungen der Metalle der genannten Oxyde ohne Hülfe von Soda Beschläge durch die innere Flamme hervorbringen, die von anderer Art als die mit Soda hervorgebrachten sein können.

Oxyde und andere metallische Verbindungen, welche mit Hülfe von Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden, deren Metalle aber nicht flüchtig sind, und deshalb keinen Beschlag auf der Kohle absetzen. Zu diesen gehören folgende: *Molybdänsäure*, *Wolframsäure*, die Oxyde des *Eisens*, des *Kobalts*, des *Nickels*, des *Zinns* (die oft einen Zusatz von Borax erfordern, wenn sie mit nicht reducirbaren Oxyden gemengt sind, und die besonders leicht durch Cyankalium reducirt werden können), des *Kupfers*, ferner *Silberoxyd*, und die Oxyde der sogenannten *edlen Metalle* überhaupt, welche indessen meistentheils schon durch blofse Erhitzung reducirt werden können. — Man findet die reducirten Metalle in kleinster Menge durch Abschlämmung der Kohle auf die oben S. 44 angeführte Weise, wobei noch zu bemerken ist, dafs, wegen der zu leichten Verflüchtigung der Metalle, Zink, Cadmium und Arsenik nie, auch nicht in der kleinsten Menge gefunden werden, und Antimon, Tellur, so wie selbst Wismuth und Blei nicht durch Abschlämmung der Kohle erhalten werden, wenn man ein zu starkes und zu lange dauerndes Reductionsfeuer angewandt hat.

Durch Behandlung vermittelst Soda, besser noch durch Cyankalium auf Kohle kann noch *Arsenik* in *arsenichtsauren* und in *arseniksauren* Salzen, sowie in *Schwefelarsenik* entdeckt werden, indem diese zu Arsenik reducirt werden, wovon die kleinsten Mengen durch den Geruch wahrnehmbar sind (man vergleiche hiermit die Einwirkung des Cyankaliums auf Arsenikverbindungen S. 17).

Man kann ferner durch Behandlung vermittelst Soda auf Kohle in der innern Flamme den *Schwefel* in *Schwefelmetallen* und in den *Salzen aller Säuren des Schwefels* erkennen. Man bricht

vermittelst eines Messers die Stelle der Kohle los, wo man die zu untersuchende Substanz mit Soda behandelt hat, legt sie auf ein blankes Silberblech, und befeuchtet sie mit einem Tropfen Wasser. Dadurch löst sich das erzeugte Schwefelnatrium auf, und bildet auf Silber einen dunkelbraunen, fast schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber. Es ist oft besser hierzu statt reiner Soda, eine Mengung von Soda und Borax anzuwenden, und mit dieser die Probe, in welcher man Schwefel vermuthet, in der innern Flamme auf Kohle zu behandeln. Der Zusatz von Borax hat den Vortheil, dafs das entstandene Schwefelnatrium weniger in die Kohle geht; es bildet dann eine von der Kohle leicht zu trennende Masse.

Auf ähnliche Weise wird das Selen in Selenmetallen, in selenichtsauren und in selensauren Salzen gefunden. Das Silberblech wird an der Stelle, wo die benetzte Probe gelegen hat, dunkelbraun oder schwarz.

Ferner kann man Schwefel sowohl als Selen in ihren Verbindungen, besonders auch in den oxydirten, in den kleinsten Mengen entdecken, wenn man erst eine klare Glasperle von Soda mit Kieselsäure auf Kohle schmelzt, dann eine sehr kleine Menge von dem zu untersuchenden Körper hinzufügt, und sie mit der innern Flamme behandelt. Es wird dadurch Schwefelnatrium erzeugt, und die Perle bekommt die Eigenschaft nach dem Erkalten, nach der verschiedenen Menge des gebildeten Schwefelnatriums, eine gelbe oder rothe Farbe anzunehmen. Bei Selenverbindungen kann durch lange anhaltendes Blasen die Farbe leichter zerstört werden, als bei Schwefelverbindungen. Wenn die Substanzen indessen Metalle enthalten, welche die Glasperle färben, so schmelzt man sie mit Soda allein, und legt das Geschmolzene auf Silberblech. — Es ist bei diesen Versuchen zu bemerken, dafs eine sehr kleine Verunreinigung der Soda durch schwefelsaures Natron eine Färbung des kieselsauren Natrons und eine Bräunung des Silberblechs bewirkt.

4) Substanzen, welche durch Soda weder auf Platindraht, noch auf Kohle angegriffen werden. Es sind dies vorzüglich folgende: die Oxyde des Urans, des Cers, die Säuren des Niobs, des Tantals, des Zirconiums, des Thoriums, Yttererde, Beryllerde, Thonerde, Magnesia, Kalkerde, so wie die Alkalien, Baryterde und Strontianerde, welche letztere sich beim Erhitzen in die Kohle einziehen. Die Salze der Alkalien kann man daher von denen der Erden (Baryterde und Strontianerde aber ausgenommen) durch Soda unterscheiden, wenn man sie damit auf Kohle schmelzt. Die Erden der Erdsalze bleiben auf der Kohle zurück, während die Alkalien von der Kohle eingesogen werden.

II. — Behandlung der Substanzen mit Phosphorsalz. Das Phosphorsalz (phosphorsaures Ammoniak-Natron) verliert beim Schmelzen durch die Löthrohrflamme das Ammoniak und das Wasser und verwandelt sich in metaphosphorsaures Natron, das bei erhöhter Temperatur wie eine Säure wirkt, und alle Substanzen bis auf wenige auflöst. Es ist besonders nur die Kieselsäure, welche beim Schmelzen mit Phosphorsalz nicht oder nur in sehr geringer Menge von demselben gelöst wird, wodurch sie in ihren Verbindungen sehr gut erkannt werden kann. Schmelzt man ein Silicat mit Phosphorsalz, so werden die Basen desselben aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Man kann die kieselsaure Verbindung als Pulver, oder als ein kleines Stückchen mit der Phosphorsalzperle zusammenschmelzen. Ist das Silicat sehr schwer durch Säuren zersetzbar, so wendet man es als Pulver an, im andern Fall als Stückchen. Beim längeren Schmelzen schwimmt die ungelöste halbdurchsichtige Kieselsäure in der Perle. Man kann sie besser bemerken, wenn das Glas noch heifs ist, als nach dem Erkalten, besonders wenn die Basen von der Art sind, dafs sie nach ihrer Lösung in Phosphorsalz ein nach dem Erkalten opalisirendes Glas geben, das durch Flattern ganz unklar geblasen werden kann. Wenn eine zu untersuchende Substanz nur Spurén von Kieselsäure oder von Kiesel enthält, so wird sie oft ganz von Phosphorsalz aufgelöst, wie z. B. das kieselhaltige Roheisen.

Auch Zinnoxyd ist nur in geringer Menge in Phosphorsalz löslich, worauf zum Theil die Anwendung des metallischen Zinns zu Reductionen beruht, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Man behandelt die Substanzen mit Phosphorsalz gewöhnlich auf Kohle, auf der es zu einer farblosen Perle schmilzt, die sich nicht ausbreitet, und nicht im Mindesten von der Kohle eingesogen wird. In vielen Fällen aber schmelzt man das Salz im Oehr eines Platindrahts, weil man dann besser die Farbe der Perle beurtheilen kann. Man läfst in beiden Fällen die äufsere und innere Löthrohrflamme darauf wirken. In sehr vielen Fällen werden durch beide Flammen verschiedene Erscheinungen hervorgebracht, besonders wenn Metalloxyde der Löthrohrflamme unterworfen werden, die leicht höher oder niedriger oxydirt werden können. Die äufsere Flamme oxydirt die Substanzen und verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere; die innere Flamme hingegen verwandelt die höheren Oxydationsstufen in niedrigere oder reducirt sie zu Metall. Wenn man die Substanzen mit Phosphorsalz in der innern Flamme behandelt und aufgelöst hat, mufs die Perle schnell erkaltet werden, damit sie sich nicht während des langsamen Erkaltens wiederum etwas oxydirt. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man vermittelst des Löthrohrs einen kalten Luftstrom darauf leitet. — Die durch Reduction bewirkten Reactionen

können sehr oft leichter als durch langes Blasen mit der innern Löthrohrflamme dadurch hervorgebracht werden, dafs man zu der noch heifsen geschmolzenen Perle ein sehr kleines Stück metallisches Zinn setzt, und dann die Perle noch einmal auf einen Augenblick erhitzt. Man thut letzteres lieber, wenn man die Perle auf Kohle als auf Platindraht behandelt hat. — Die Oxyde, welche nur schwer reducirt, und nicht in eine andere Oxydationsstufe verwandelt werden können, zeigen in beiden Flammen gewöhnlich dieselben Erscheinungen.

Mehrere Oxyde geben in geringer Menge hinzugefügt mit Phosphorsalz farblose Perlen; machen aber in grofser Menge angewandt die Perle nach dem Erkalten sehr oft emailweifs. Viele Metalloxyde geben aber auch, wenn sie mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen werden, eine gefärbte Perle, und für diese besonders ist das Phosphorsalz ein vortreffliches Reagens. Die Farbe dieser Perlen ist sehr häufig verschieden, je nachdem sie in der äufsern oder in der innern Flamme behandelt worden sind. Wenn viel von einer solchen Substanz durch Phosphorsalz aufgelöst worden ist, so ist die Farbe der Perle oft so dunkel, dafs sie nicht gut erkannt werden kann; sie mufs dann, wenn sie noch heifs ist, vor ihrem Erstarren durch die Schenkel einer Zange platt gedrückt werden.

Es ist sehr schwer, die Farbe einer durch ein Metalloxyd gefärbten Perle richtig zu benennen. Sie hängt auch oft von der gröfseren oder geringeren Menge der Substanz ab, die in derselben aufgelöst worden ist, und sehr oft auch davon, ob die Perle noch warm oder schon ganz erkaltet ist. Manche Farben erscheinen auch beim Kerzenlicht anders, als beim Tageslicht, wie namentlich die, welche das Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt. Dessen ungeachtet soll im Folgenden ein Versuch gemacht werden, eine Uebersicht über das Verhalten der verschiedenen Oxyde gegen Phosphorsalz in der äufsern und in der innern Löthrohrflamme und über die verschiedene Färbung, welche die Phosphorsalzperlen dadurch erhalten, zu geben.

1) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der äufsern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser entstehen durch: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconsäure, Zinkoxyd, Lanthanoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, die jedoch alle, wenn zu viel von ihnen hinzugesetzt worden ist, Gläser geben, die nach dem Erkalten milchweifs sind, — durch Thonerde, die auch bei einem gröfseren Zusatze kein milchweifses Glas beim Erkalten giebt, — durch Molybdänsäure, welche indessen eine Perle giebt, die sich oft ins Grüne zieht, und nur auf Platindraht und nach dem Erkalten farblos erhalten werden kann, — durch Wolframsäure und Antimonoxyd, welche beide indessen ein etwas ins

Gelbliche ziehendes Glas geben, — durch Telluroxyd, das jedoch nur auf Platindraht ein farbloses Glas giebt, auf Kohle dagegen häufig ein durch reducirtes Metall grau gefärbtes*), — durch Tantalsäure, Niobsäure, Unterniobsäure und Titansäure, welche alle, wenn viel von ihnen gelöst worden ist, Gläser geben, die heifs mehr oder weniger gelb, und nur nach dem Erkalten farblos sind, — durch Zinnoxyd, das sich indessen nur in geringer Menge auflöst.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd und Kupferoxyd. Letzteres Glas ist nach dem Erkalten mehr blau, wenn nicht zu viel vom Oxyd hinzugesetzt worden war.

Gelbe Gläser werden hervorgebracht durch: Uranoxyd, die Farbe der Perle wird nach dem Erkalten gelbgrün, Silberoxyd, das eine Perle giebt, die besonders bei einem gröfseren Zusatze des Oxyds opalartig wird; nur beim Tageslicht ist sie gelblich, beim Kerzenlicht röthlich, — Wismuthoxyd, dessen Perle nach dem Erkalten fast farblos und bei einem starken Zusatz emailweifs wird, — Vanadinsäure, deren Perle heifs dunkelgelb, nach dem Erkalten aber hellgelb ist.

Rothe Gläser werden erzeugt durch: Ceroxyd, Eisenoxyd und Nickeloxyd. Die Farbe der Gläser ist mehr braunroth, und wird beim Erkalten heller; bei einem geringen Zusatz verschwindet die Farbe beim Erkalten fast ganz, namentlich beim Ceroxyd und Eisenoxyd.

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser erzeugen Manganoxyd und Didymoxyd.

2) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der innern Flamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconsäure, Zinkoxyd**), Lanthanoxyd, Cadmiumoxyd***), Thonerde, Tantalsäure, Zinnoxyd, alle wie in der äufsern Flamme; ferner Ceroxyd und Manganoxyd.

Grüne Gläser entstehen durch: Molybdänsäure, Chromoxyd, Vanadinsäure, Uranoxyd und Eisenoxyd, letzteres jedoch nur bei einer gewissen Menge des Oxyds und nach nicht völligem Erkalten.

Rothe Gläser werden hervorgebracht durch: Nickeloxyd welches ein Glas giebt, dessen Farbe beim Erkalten schwächer wird ferner durch Wolframsäure, Antimonoxyd, Titansäure, Tantalsäure, Niob- und Unterniobsäure, wenn dieselben eisenhaltig sind

*) Das Telluroxyd giebt einen weifsen Beschlag auf Kohle.
**) Das Zinkoxyd giebt einen weifsen Beschlag auf Kohle.
***) Das Cadmiumoxyd beschlägt die Kohle braunroth.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Kupferoxyd, dessen Glas beim Erkalten undurchsichtig wird; bei einem sehr geringen Kupferoxydgehalte wird die Perle nach langem Blasen manchmal farblos, und beim Erkalten durchsichtig rubinroth. — Niobsäure, deren Perle oft einen kleinen Stich ins Violette hat; die braune Farbe kann leichter auf Kohle als auf Platindraht erhalten werden.

Blaue Gläser werden erzeugt durch: Kobaltoxyd, Wolframsäure und Unterniobsäure*).

Violettes Glas giebt: Titansäure, die Farbe erscheint indessen erst deutlich nach dem Erkalten, heifs ist das Glas gelblich.

Graue Gläser geben: Telluroxyd, Antimonoxyd**), Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalls.

III. — Behandlung der Substanzen mit Borax. Beim Schmelzen werden fast alle Substanzen in Borax aufgelöst, doch sind einige darin leichter auflöslich als andere. Man behandelt die Substanzen besser auf Platindraht als auf Kohle, besonders wenn man die Farben der Gläser gehörig beurtheilen will, weil der Borax auf Kohle nicht so leicht als das Phosphorsalz, und erst nach längerem Blasen Kugeln bildet, und sich anfangs mehr auf der Kohle ausbreitet. Wenn man Zinn anwendet, so ist es indessen besser, Kohle als Unterlage zu nehmen. Die meisten Metalloxyde lösen sich zwar mit denselben Farben wie in Phosphorsalz auf, doch finden hierbei mehrere Ausnahmen statt, wodurch grade gewisse Substanzen erkannt werden. Bei der Behandlung der Körper mit Borax entstehen dieselben Verschiedenheiten durch die äufsere und durch die innere Löthrohrflamme, wie bei der Behandlung mit Phosphorsalz. Die Auflösung einiger Substanzen in Borax haben die Eigenschaft auch nach dem Abkühlen klare Gläser zu geben, selbst wenn die Substanzen in gröfserer Menge darin aufgelöst worden sind; aber durch Flattern mit der äufsern Löthrohrflamme werden sie undurchsichtig und emailartig. Durch langes Blasen können die emailartigen Gläser wieder klar geblasen werden. Dies ist für einige Substanzen charakteristisch. Bei der Lösung der Substanzen in Phosphorsalz findet dies seltener statt. Die meisten Oxyde bilden mit Borax, wie mit Phosphorsalz farblose Perlen.

1) Farben der Boraxperlen, die in der äufsern Flamme behandelt worden sind.

*) Bei gewissen Modificationen der Säure ist die Farbe der Perle nur braun wie durch Niobsäure.

**) Durch längeres Blasen werden die Gläser farblos, wenn alles reducirte Metall verflüchtigt ist. Auf Kohle bildet sich dadurch ein weifser Beschlag.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Lanthanoxyd, Zirconsäure, Tantalsäure, Niob- und Unterniobsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd, deren Auflösungen in Borax sämmtlich, wenn dieser viel davon enthält, durch Flattern unklar werden *), — Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Telluroxyd, Wismuthoxyd (dessen Glas bei gröſserem Zusatz heiſs gelblich erscheint), Antimonoxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure, Zinnoxyd, welches aber nur in geringer Menge in Borax löslich ist.

Grüne Gläser entstehen durch: Chromoxyd (heiſs ist das Glas gelb, oder bei gröſserem Zusatze auch dunkelroth) und Kupferoxyd (bei kleinen Mengen nach dem Erkalten mit einem Stich ins Blaue).

Gelbe Gläser geben: Vanadinsäure, Uranoxyd und Bleioxyd, dessen Glas bei der Abkühlung beinahe farblos ist.

Rothe Gläser werden hervorgebracht durch: Ceroxyd, dessen Glas nach dem Erkalten gelb ist, und unklar geflattert werden kann, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Gläser beim Erkalten heller, und oft sogar farblos werden können.

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Manganoxyd und Didymoxyd.

2) Farben der Boraxperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Lanthanoxyd, Zirconsäure, Tantalsäure, Niobsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd **), so wie Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Zinnoxyd, alle wie in der äuſsern Flamme, ferner Ceroxyd, und Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Vanadinsäure, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Gelbes Glas giebt: Wolframsäure.

Braune oder braunrothe Gläser entstehen durch: Molybdänsäure und Kupferoxyd (letzteres Glas kann bei einem gröſseren Zusatze schwarz werden).

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser entstehen durch: Titansäure, deren Glas

*) Mehrere dieser Oxyde, namentlich Tantalsäure, die Säuren des Niobs, Titansäure, geben Gläser, die heiſs etwas gelblich, und nach dem Erkalten farblos sind.

**) Zinkoxyd und Cadmiumoxyd geben auf der Kohle einen weiſsen und einen braunrothen Beschlag.

unklar geflattert werden kann, und Unterniobsäure, deren Glas eigentlich bläulichgrau ist.

Graue Gläser geben: Antimonoxyd, Telluroxyd *), Nickeloxyd, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalls.

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dafs die Oxyde, welche mit dem Phosphorsalz und Borax gefärbte Gläser geben, nicht mit einander verwechselt werden können, denn es giebt nicht zwei von ihnen, die mit beiden Reagentien, in der äufsern und innern Flamme dieselben Farben geben. Auch wenn zwei und selbst mehrere dieser Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz vorkommen, so kann die Gegenwart derselben in den meisten Fällen erkannt werden, wenn man die Substanz vermittelst der beiden Reagentien, Phosphorsalz und Borax, den erwähnten vier Versuchen unterwirft.

IV. — Behandlung der Substanzen mit anderen Reagentien. In einigen Fällen benutzt man aufser den erwähnten Reagentien noch einige andere, aber nur zur Auffindung gewisser Substanzen. Diese Reagentien sind besonders:

1) Salpetersaure Kobaltoxydlösung. Sie mufs durch Lösung von Kobaltoxyd in reiner Salpetersäure bereitet worden sein. Freie Säure ist bei den Versuchen nicht hinderlich. Es ist selbst in den meisten Fällen von keinem Nachtheil, wenn die Auflösung Arseniksäure oder arsenichte Säure enthält. Die Lösung mufs aber frei von Alkalien, von Eisenoxyd, von Nickeloxyd und von anderen Oxyden sein. — Man verwahrt die Lösung, welche nicht zu concentrirt sein darf, in einer kleinen Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, welcher sich innerhalb der Flasche zu einem langen zugespitzten Glasstabe verlängert, um mit demselben einen Tropfen der Lösung aus der Flasche zu nehmen, und zu Löthrohrversuchen anzuwenden. Die Kobaltlösung darf nur bei Substanzen angewandt werden, welche nicht schmelzbar, oder sehr schwer schmelzbar, und von weifser Farbe sind, und auch nach dem Glühen in der äufsern Flamme die weifse Farbe behalten. Pulverförmige Substanzen knetet man mit etwas Wasser zu einem Teige, breitet ihn auf der Kohle aus, läfst das Wasser von der Kohle aufsaugen, befeuchtet ihn dann mit einem Tropfen der Kobaltlösung, und erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Glühen in der äufsern Flamme. Man mufs dabei nicht auf die zuerst entstehenden Farbenveränderungen achten, die das Salz vor seiner Zerlegung annimmt; erst durch Glühen kommt die wahre Reaction zum Vorschein. Härtere Sub-

*) Die Perlen von Antimonoxyd und von Telluroxyd werden durch langes Blasen farblos, indem das reducirte Metall verflüchtigt wird, und einen weifsen Beschlag von Oxyd auf Kohle veranlafst.

stanzen, wie z. B. die Silicate, werden in einem Achatmörser mit Wasser zu einem sehr feinen Pulver gerieben, und dann eben so behandelt.

Man findet durch die Kobaltlösung besonders die Gegenwart der Thonerde, welche nach dem Glühen in der äufsern Flamme eine schöne blaue Farbe giebt, die von einem gröfseren Zusatz der Kobaltlösung dunkler wird, aber nur beim Tageslicht gesehen schön erscheint. Die Gegenwart von Kieselsäure beeinträchtigt nicht diese Farbe, wohl aber die von eigentlichen Metalloxyden und von Alkalien, wenn diese in bedeutender Menge zugegen sind. — Auch die Kieselsäure erzeugt mit Kobaltlösung eine blaue Farbe, die aber lichter, als die durch Thonerde erzeugte ist, und durch einen gröfsern Zusatz von Kobaltlösung dunkelgrau oder schwärzlich wird.

Es wird ferner durch die Kobaltlösung charakterisirt die Magnesia, welche unter ähnlichen Umständen eine fleischrothe Farbe annimmt, die aber erst nach dem völligen Erkalten gut erkannt werden kann. Eben so giebt die Tantalsäure mit Kobaltlösung eine schmutzig fleischrothe Färbung.

Grün werden durch Behandlung mit Kobaltlösung: Zinkoxyd (zeisiggrün), Zinnoxyd (bläulichgrün), Titansäure (gelblichgrün), die Säuren des Niobs (schmutzig grün), welche also durch Kobaltsolution sehr leicht von der Tantalsäure unterschieden werden können und antimonsaures Antimonoxyd (schmutzig dunkelgrün).

Grau oder schwarz werden durch Kobaltlösung: Beryllerde Kalkerde, Strontianerde.

Rothbraun: Baryterde.

2) Zinn im metallischen Zustande. Man wendet dasselbe entweder als Stanniol an, das man in Streifen von einem halben Zoll schneidet und fest aufrollt, oder man schneidet von reinem Zinn kleine Stückchen ab. Werden die Perlen von Borax oder von Phosphorsalz in noch heifsem, halb flüssigem Zustande mit der Stanniolrolle berührt oder setzt man ein Stückchen abgeschabtes Zinn hinzu, und bläst darauf nur ganz kurze Zeit mit der innern Flamme, so erfolgen dadurch Reductionen der Oxyde entweder zu Metall, oder zu niedrigeren Oxydationsstufen, wodurch gewisse Oxyde leicht erkannt werden können. Diese Reductionen erfolgen durch Zinn gewöhnlich bei weitem schneller, als durch blofses Blasen mit der innern Flamme. Als Unterlage wählt man besonders Kohle, doch kann auch Platindraht angewandt werden; man mufs aber dann die Perle in noch heifsem Zustande vom Platindraht abstofsen, und in eine in Bereitschaft gehaltene Porcellanschale werfen, was beim Phosphorsalz wegen dessen Leichtflüssigkeit weit besser gelingt, als beim Borax.

Da das Zinn nur gewisse Oxyde reducirt und andere nicht, s

können nach der Reduction die nicht reducirten erkannt werden. So kann eine sehr kleine Menge von Kobaltoxyd im Nickeloxyd in der Boraxperle aufgefunden werden, wenn letzteres durch Zinn reducirt worden ist; es tritt dann die blaue Farbe des Kobaltoxyds unzweideutig hervor. — Eisenoxyd giebt, wenn es in bedeutender Menge in Borax oder in Phosphorsalz aufgelöst worden ist, nur durch Reduction mit Zinn eine grüne oder farblose Perle. Bei der eisenhaltigen Wolframsäure und der eisenhaltigen Titansäure in Phosphorsalz gelöst, verschwindet daher durch Zinn die rothe Farbe, und man erhält eine blaue oder eine violette Perle. Da Uranoxyd in Phosphorsalz gelöst in der innern Flamme mit oder ohne Zusatz von Zinn eine dunkelgrüne Perle giebt, so unterscheidet es sich dadurch hinreichend von Eisenoxyd. Wenn eine bedeutende Menge von Manganoxyd in Borax aufgelöst worden ist, so ist es schwer, die Perle ohne Hülfe von Zinn in der innern Flamme farblos zu erhalten. — Wismuthoxyd und Antimonoxyd können in einer Phosphorsalzperle in sehr kleinen Mengen auf keine Weise besser gefunden werden, als dafs man sie durch Zinn reducirt; bei der Abkühlung zeigt sich dann eine graue oder schwarze Farbe der Perle. — Sehr kleine Mengen von Kupferoxyd können, wenn sie mit grofsen Mengen von andern Oxyden, die nicht oder schwer reducirt werden, gemengt vorkommen, und sich deshalb leicht der blofsen Einwirkung der reducirenden Flamme entziehen, in der Phosphorsalzperle mit Leichtigkeit und Sicherheit durch Zinn aufgefunden werden; die Farbe der Perle wird dann aber immer braunroth und undurchsichtig.

Da man durch die Anwendung des metallischen Zinns in vielen Fällen Aufklärung über die Anwesenheit mancher Bestandtheile in Stoffen, nachdem man sie in Borax oder in Phosphorsalz aufgelöst hat, erhalten kann, so mufs man jede Substanz, nachdem man sie in den beiden erwähnten Reagentien aufgelöst hat, auch mit Zinn prüfen.

3) Flufsspath im gepulverten Zustande. Nur einige unlösliche oder schwerlösliche schwefelsaure Salze, schwefelsaure Kalkerde, Strontianerde und Baryterde geben mit dem Flusspath schmelzbare Doppelverbindungen. Man erkennt sie daher auf die Weise, dafs man sie mit Flufsspath mengt, und das Gemenge auf Kohle der Löthrohrflamme unterwirft. Man mufs etwas mehr von den schwefelsauren Verbindungen als vom Flufsspath anwenden, und erhält dann auf Kohle eine vollkommen klare farblose Perle, die aber beim Erkalten emailweifs wird. Durch ein gar zu lange anhaltendes Erhitzen, besonders in der innern Flamme, kann die Perle unschmelzbar werden, wahrscheinlich wohl deshalb, weil die Schwefelsäure der schwefelsauren Verbindung zersetzt wird. Der Flufsspath schmilzt nur mit diesen schwefelsauren Salzen und nicht mit anderen Substanzen zu einer

Kugel zusammen, und er selbst kann wiederum leicht daran erkannt werden, dafs er zu einer Kugel schmilzt, wenn er mit einer der drei genannten schwefelsauren Salze vorher gemengt worden ist. Man hält deshalb auch Gyps als Reagens für Löthrohruntersuchungen vorräthig, der aber aufser mit Fluorcalcium auch mit Fluorstrontium und mit Fluorbaryum auf eben dieselbe Weise auf Kohle zu einer Kugel zusammenschmilzt.

Es ist übrigens nicht nöthig, die genannten Substanzen in Pulverform anzuwenden; sie schmelzen schon zu einer Kugel zusammen, wenn man kleine Stückchen neben einander auf Kohle erhitzt.

Der Flufsspath wird auch noch zusammen mit saurem schwefelsaurem Kali zur Entdeckung des Lithions und der Borsäure angewandt (S. 33 und S. 36).

Kupferoxyd. Wenn man in einer Verbindung einen Chlor-, Brom- oder Jodgehalt vermuthet, so behandelt man sie mit Kupferoxyd und Phosphorsalz, wie dies später erwähnt werden wird.

4) Wenn man durch Soda auf Kohle Oxyde zu einem Metallpulver reducirt hat, das man durch Abschlämmung der Kohle erhält (S. 44), so kann man durch einen kleinen Magnetstab probiren, ob es demselben folgt; in diesem Falle ist das erhaltene Metallpulver Eisen, Nickel oder Kobalt. Zu diesem Zwecke ist es nicht einmal nöthig, einen kleinen Magnetstab anzuwenden, es genügt dazu die Klinge eines kleinen Messers, welche man magnetisirt hat. — Waren jene Oxyde nicht ganz frei von Arsenik oder von Phosphor, so erhält man statt eines Pulvers oft Kügelchen, die aber auch dem Magnete folgen.

Aufserdem haben mehrere eisenhaltige Silicate die Eigenschaft magnetisch zu werden, wenn sie vor dem Löthrohr geschmolzen worden sind. Es ist dies für diese Silicate charakteristisch, und es ist deshalb bei Löthrohrversuchen anzurathen, die eisenhaltigen Silicate, nachdem man ihre Schmelzbarkeit durch das Löthrohr erprobt, auf ihre magnetische Eigenschaft zu prüfen. Von den in der Natur vorkommenden Silicaten haben besonders diese Eigenschaft: Magnesiaglimmer (es ist namentlich der grüne von Miask, der nach dem Schmelzen sehr stark magnetisch wird), Granat, aber nur die sogenannten Kalkeisengranate (man kann dieselben dadurch bestimmt von den Eisenthongranaten unterscheiden, die nach dem Schmelzen eine nicht magnetische Kugel geben), Lievrit, der sehr leicht und ruhig zu einer magnetischen Kugel schmilzt, die schwarzen Abänderungen der Amphibole und Pyroxene, aber nicht alle, schmelzen ebenfalls zu einer magnetischen Kugel. Auch unter den Eisensilicaten der Schlacken finden sich mehrere, welche nach dem Schmelzen vor dem Löthrohre magnetisch sind.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege.

Nachdem man mit einer zu untersuchenden Substanz vorläufige Untersuchungen angestellt hat, wie sie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben worden sind, geht man, wenn man keinen Bestandtheil in der Substanz übersehen will, zu einer systematischen Untersuchung über. Durch Behandlung der Lösung mit Reagentien bringt man zuerst die Bestandtheile in verschiedene Gruppen und sucht dann dieselben in jeder dieser Gruppen aufzufinden. Auf diese Weise ist es leichter möglich, keinen Bestandtheil zu übersehen, was ohne diese Scheidung in verschiedene Gruppen leicht stattfinden kann.

Zu den Untersuchungen auf nassem Wege gebraucht man kleine Gläser, in welchen die zu untersuchenden Stoffe aufgelöst und die Lösungen mit den verschiedenen Reagentien geprüft werden können. Man wählt hierzu bisweilen Gläser von der Form kleiner Weingläser mit spitz zugehendem Boden. Diese stehen zwar fest, und sind auch sehr gut zu gebrauchen, wenn die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur durch Reagentien zu behandeln sind; es ist indessen nicht möglich, in ihnen eine Flüssigkeit zu erwärmen, was fast bei allen qualitativen chemischen Untersuchungen nothwendig werden kann. Zweckmäfsiger ist es daher, zu diesen Untersuchungen cylindrische dünnwandige Gläser zu wählen, die an einem Ende zugeschmolzen und zugleich etwas aufgeblasen sind, so dafs der Boden halb kugelförmig wird. Der Rand des offnen Endes des Glases ist etwas umgebogen, so dafs die Flüssigkeit aus einem solchen Glase sich gut ausgiefsen läfst. Man verfertigt diese Gläser, welche man jetzt allgemein **Reagensgläser** nennt, von verschiedener Gröfse. Zu den meisten qualitativen Untersuchungen ist die schicklichste Länge eines solchen Reagensglases ungefähr 4 bis 5 Zoll, die Weite desselben $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll.

In diesen Reagensgläsern können die Lösungen und die entstandenen Niederschläge sehr gut erhitzt und gekocht werden, wenn nur der Boden derselben gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase ist. Ist Letzteres der Fall, so findet in solchen Reagensgläsern beim Kochen von Flüssigkeiten, aus welchen sich unlösliche Niederschläge abgesetzt haben, oft ein so gewaltiges Stofsen statt, dafs ein grofser Theil der kochenden Flüssigkeit und des Niederschlags herausgeschleudert wird, wodurch man sich oft sehr verletzen kann. Solche Reagensgläser können daher nur zu Versuchen angewandt werden, bei

welchen die Flüssigkeiten nicht erwärmt zu werden brauchen. Immer indessen mufs man beim Kochen die Mündung eines Reagensglases nach einer Richtung halten, in welcher die herausgeschleuderte Flüssigkeit keinen Schaden verursachen kann.

Man gebraucht bei qualitativen Untersuchungen ungefähr 20 solcher Reagensgläser, die in einem einfachen Gestell in zwei Reihen aufgestellt werden.

Da die Erscheinungen, welche Reagentien in den Lösungen der zu untersuchenden Substanzen hervorbringen, sich oft nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit zeigen, so mufs man die mit dem Reagens versetzte Lösung einige Zeit hindurch stehen lassen. Um dann Verwechselungen zu vermeiden, thut man wohl, die zu den Lösungen in den Gläsern gesetzte Reagentien aufzuschreiben. Hat man viele qualitative Untersuchungen vorzunehmen, so schafft man sich mehrere Gestelle mit Reagensgläsern an.

Statt dieser Reagensgläser kann man sich, wenn das Kochen von Flüssigkeiten längere Zeit dauern soll, kleiner Kolben bedienen.

Es ist gut, ein besonderes Gestell mit Reagensgläsern zu Fällungen mit Schwefelwasserstoffwasser und mit Schwefelammonium zu benutzen, da es nothwendig ist, diese an einem Orte anzustellen, wo ein guter Luftzug ist. Diese Vorsicht mufs nicht versäumt werden, da der Schwefelwasserstoff nicht allein von einem sehr unangenehmen Geruch ist, sondern auch nachtheilig auf die Gesundheit wirken kann. Die Versuche mit anderen Reagentien können in einem Wohnzimmer angestellt werden.

Die Untersuchung einer gegebenen Substanz auf nassem Wege beginnt man damit, dafs man prüft, ob dieselbe ganz, theilweise oder gar nicht vom Wasser aufgelöst wird. Die qualitative Analyse von Substanzen, welche im Wasser leicht auflöslich sind, ist in vielen Theilen weit einfacher und leichter, als die von im Wasser nicht löslichen Substanzen. Man schüttelt etwas von der Substanz in einem Reagensglase erst mit destillirtem Wasser, und wenn dadurch keine schnelle oder vollständige Auflösung erfolgt, erwärmt man das Ganze durch die Flamme einer kleinen Lampe. Erfolgt auch dann noch nicht eine vollständige oder wenigstens sehr merkliche Lösung der zu untersuchenden Substanz, so filtrirt man etwas von dem Wasser, womit sie geschüttelt und erwärmt worden ist, und verdampft einige Tropfen davon vorsichtig auf einem Platinblech über der Flamme einer kleinen Lampe. Erhält man dadurch einen starken Rückstand, so ist die Substanz theilweise in Wasser löslich; erhält man keinen Rückstand, so ist sie darin unlöslich.

Bisweilen erhält man auf dem Platinblech einen sehr geringen Rückstand. In diesem Falle war entweder in der Substanz ein im

Wasser sehr schwer löslicher aber nicht vollkommen unlöslicher Bestandtheil, oder die zu untersuchende Substanz ist im Wasser unlöslich, aber nicht ganz rein.

Ist die Substanz schwer löslich, so begeht man keinen Fehler, wenn man das, was sich aufgelöst hat, wie eine im Wasser lösliche Verbindung, oder die ganze Substanz wie eine in Wasser schwer lösliche nach den zu gebenden Anleitungen untersucht.

Für die, welche in qualitativen chemischen Untersuchungen noch nicht geübt sind, ist mehr der zweite Umstand, nämlich die nicht völlige Reinheit der Substanzen, sehr häufig eine Ursache zu Täuschungen, da man erst durch Uebung unterscheiden lernt, welche Bestandtheile in einer gegebenen Substanz wesentliche sind, und welche wohl nur als Verunreinigung einen unwesentlichen, nur in geringer Menge vorhandenen Gemengtheil ausmachen.

Untersuchung einfacher Substanzen.

Wenn man sich in qualitativen chemischen Untersuchungen zu seiner eignen Belehrung üben will, so ist es sehr zweckmäfsig, zuerst zu den Versuchen Substanzen von einfacher Zusammensetzung zu wählen, und erst später zu solchen überzugehen, die weniger einfach zusammengesetzt sind. Der Anfänger kann hierbei am leichtesten das Verhalten von den Substanzen, die am häufigsten bei Untersuchungen vorkommen, gegen die wichtigsten Reagentien kennen lernen und dem Gedächtnifs einprägen. Es wird für ihn nicht schwer sein, Substanzen von der angeführten Beschaffenheit zu erlangen, deren Zusammensetzung ihm indessen unbekannt ist.

Es sollen daher in den folgenden Abschnitten Anleitungen gegeben werden, wie die Bestandtheile von Verbindungen aufzufinden sind, die nur aus einer Base und einer Säure, oder aus einem Metall und einem nicht metallischen Körper bestehen; es sollen ferner die Bestandtheile dieser Verbindungen zu denen gehören, die häufiger vorkommen und nicht zu den seltenen zu rechnen sind. Da es aber, wie schon oben bemerkt wurde, leichter ist, die Zusammensetzung von in Wasser auflöslichen Verbindungen zu ermitteln, so ist bei der zuerst folgenden Anleitung angenommen worden, dafs die gegebene Substanz auflöslich in Wasser sei; darauf wird die Untersuchung der in Wasser unlöslichen Substanzen erörtert werden.

Es wird angenommen, dafs nur folgende Basen und Säuren in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind:

Basen.

1. Kali.	9. Manganoxydul.	17. Wismuthoxyd.
2. Natron.	10. Zinkoxyd.	18. Kupferoxyd.
3. Ammoniak.	11. Kobaltoxyd.	19. Silberoxyd.
4. Baryterde.	12. Nickeloxyd.	20. Quecksilberoxydul.
5. Strontianerde.	13. Eisenoxydul.	21. Quecksilberoxyd.
6. Kalkerde.	14. Eisenoxyd.	22. Zinnoxydul.
7. Magnesia.	15. Cadmiumoxyd.	23. Zinnoxyd.
8. Thonerde.	16. Bleioxyd.	24. Antimonoxyd.

Säuren und nicht metallische Körper.

1. Schwefelsäure.	4. Arseniksäure.
2. Salpetersäure.	5. Borsäure.
3. Phosphorsäure.	6. Kohlensäure.

oder

7. Chlor, 8. Jod, 9. Schwefel, } welche in der zu untersuchenden Substanz mit einem Metalle der genannten Basen verbunden sind.

Verbindungen, die in Wasser löslich sind, und nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter den oben angeführten befinden.

Wenn man die genannten Basen und Säuren übersieht, so werden diejenigen, welche schon einige Kenntnisse in der Chemie erlangt haben, leicht einsehen, dafs nicht alle genannte Basen mit den angeführten Säuren oder die Metalle der ersteren nicht mit den nicht metallischen Substanzen, welche bei den Säuren angeführt sind, in auflöslichen Verbindungen vorkommen können.

Mit der Schwefelsäure bilden folgende Basen unlösliche oder doch wenigstens sehr schwer lösliche Verbindungen: die Baryterde, die Strontianerde, das Bleioxyd, und auch die Kalkerde und das Quecksilberoxydul, so wie das Zinnoxyd*). Durch Wasser werden zersetzt die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wismuthoxyd, dem Quecksilberoxyd und dem Antimonoxyd, indem durch das Wasser basische Salze ausgeschieden werden. Die übrigen Basen bilden mit Schwefelsäure auflösliche Verbindungen (wenigstens im neutralen Zustande, basische Verbindungen können unlöslich sein); einige von ihnen, wie das schwefelsaure Silberoxyd, sind zwar etwas schwer lös-

*) In der chlorwasserstoffsauren Lösung des durch Oxydation des Zinns vermittelst Salpetersäure erhaltenen Zinnoxyds wird das Zinnoxyd schon in concentrirter Lösung, im Zinnchlorid indessen erst in verdünnter Lösung durch Schwefelsäure gefällt.

lich, doch nicht in einem solchen Grade, dafs man sie zu den sehr schwer löslichen Verbindungen rechnen könnte.

Mit der Salpetersäure geben fast alle oben erwähnte Basen auflösliche Verbindungen, wenigstens im neutralen Zustande (unlöslich oder schwer löslich sind nur einige wenige basisch-salpetersaure Salze). Nicht löslich in Salpetersäure sind: das durch Oxydation des Zinns vermittelst dieser Säure erhaltene Zinnoxyd und das Antimonoxyd. Durch Wasser werden zersetzt die Verbindungen der Salpetersäure mit dem Wismuthoxyd und dem Quecksilberoxyd und die basische Verbindung des Quecksilberoxyduls.

Die Phosphorsäure und die Arseniksäure bilden eigentlich nur mit den Alkalien in Wasser auflösliche Salze*), die Verbindungen mit den Erden und den Metalloxyden sind wenigstens im neutralen und basischen Zustande unlöslich und nur durch freie Säure löslich. (Nur eine Submodification der Phosphorsäure (der Metaphosphorsäure) kann mit den Alkalien Salze bilden, die in Wasser und selbst in Säuren unlöslich sind).

Die Verbindungen der Borsäure mit den Alkalien sind auflöslich, die mit den Erden und Metalloxyden oft nur schwer löslich, und nur dann unlöslich, wenn der gröfste Theil der Säure durch das Wasser der Base entzogen worden ist.

Die Kohlensäure bildet ebenfalls nur mit den Alkalien auflösliche Verbindungen, mit den Erden und Metalloxyden unlösliche. Nur durch einen grofsen Ueberschufs von Kohlensäure können mehrere unlösliche kohlensaure Salze in Wasser gelöst werden.

Das Chlor bildet mit den meisten Metallen der oben erwähnten Basen auflösliche Verbindungen; unlöslich ist nur die Verbindung des Chlors mit dem Silber und die mit dem Quecksilber und dem Kupfer, welche den Oxydulen dieser Metalle entsprechen. Silberoxyd und Quecksilberoxydul können daher auch nicht aufgelöst in Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bestehen. Schwer löslich ist die Verbindung des Chlors mit Blei. Aufserdem sind mehrere basische Chlormetalle, oder Verbindungen von Chlormetallen mit Oxyden im Wasser unlöslich, wie das basische Chlorblei, das basische Kupferchlorid, das basische Quecksilberchlorid u. s. w.; dieselben können indessen durch Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, gelöst werden. Die Verbindungen des Chlors mit Wismuth und mit Antimon werden durch Wasser zersetzt, und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder von anderen Säuren darin löslich gemacht. Auch die im Handel vorkommende Verbindung des Chlors mit dem Zinn,

*) Die Doppelsalze der Phosphorsäure und der Arseniksäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind im Wasser nicht löslich.

welche dem Zinnoxydul entspricht, giebt in den häufigsten Fällen, da sich in ihr durch Oxydation an der Luft basisches Zinnchlorid gebildet hat, mit Wasser eine milchichte Lösung, die indessen gewöhnlich durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure klar wird.

Auch das Jod bildet zwar mit den meisten Metallen der oben erwähnten Basen lösliche Verbindungen, jedoch auch mehrere unlösliche oder schwer lösliche Salze. Von dieser Art sind die Verbindungen des Jods mit dem Silber, dem Quecksilber, dem Kupfer, dem Blei, dem Wismuth. Die Verbindungen des Jods mit dem Antimon und auch mit dem Wismuth werden durch Wasser zersetzt.

Der Schwefel bildet nur mit den Alkalien im Wasser lösliche Verbindungen; die Verbindungen des Schwefels mit den alkalischen Erden sind in Wasser schwer löslich, und werden durch dasselbe zersetzt, indem sich ein Theil des Schwefelmetalls mit Schwefelwasserstoff verbindet, während sich Oxyd ausscheidet. Die Verbindungen des Schwefels mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser unlöslich.

Die qualitative Untersuchung aller Substanzen zerfällt wesentlich in zwei Theile, in das Aufsuchen der Basen und das der Säuren.

Wenn man nach der sogleich zu erörternden Weise die Base und die Säure der gegebenen Verbindung gefunden zu haben glaubt, so ist es durchaus nothwendig, dafs man sich durch fernere Versuche von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugt. Man setzt daher zu der Lösung der untersuchten Substanz noch solche Reagentien, durch welche die gefundenen Stoffe, Basen und Säuren, sich entschieden von anderen ihnen ähnlichen unterscheiden. Es sollen deshalb in Anmerkungen zu der ersten Anleitung zur qualitativen Untersuchung die wenigen Reagentien und deren Wirkung bemerkt werden, welche zur Erkennung der Stoffe besonders entscheidend sind. Nur erst, wenn auch diese Versuche das gefundene Resultat bestätigen, kann man von der Richtigkeit desselben überzeugt sein. Dies gilt von den qualitativen Untersuchungen aller Substanzen überhaupt. Für Anfänger treten hierbei oft, wie schon früher bemerkt wurde, einige Schwierigkeiten ein, wenn die gegebenen Substanzen nicht rein, sondern mit geringen Mengen von anderen Stoffen verunreinigt sind, wodurch das Verhalten der Reagentien in etwas verändert werden kann.

Die Menge der zu untersuchenden Substanz, welche man zu diesen Untersuchungen anzuwenden hat, richtet sich nach der, welche man zur Verfügung hat. Es ist indessen Anfängern anzurathen, von einfachen Substanzen nie mehr, wohl aber weniger als ein Gramm anzuwenden.

I. Gang der Analyse um die Base zu finden.

A. Man versetzt einen Theil der concentrirten wässrigen Auflösung der zu untersuchenden Substanz (deren Verhalten gegen Lackmuspapier man prüft) mit einer Säure, wozu man gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure wählt*), und fügt darauf so viel mit Schwefelwasserstoff so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, daſs die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Entsteht dadurch eine Fällung, so ist die Base eine von No. 14 bis No. 24 und sie ist Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

Ist die durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von den unter No. 16 bis No. 21 angeführten, also Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd. Man macht dann folgende Versuche:

Man setzt zu einem Theile der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon intensiv blau gefärbt, ohne daſs, wenn ein Ueberschuſs von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd**).

Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Lösung der Verbindung, nachdem zu ihr ein Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, mit Wasser. Entsteht durch das Wasser eine milchichte Trübung und ein weiſser Niederschlag, welcher in keinem

*) Durch Zusetzen dieser Säure entsteht, wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, oder auch selbst wenn Bleioxyd vorhanden ist, ein weiſser Niederschlag von unlöslichem oder schwerlöslichem Chlormetall, dessen Erscheinen indessen bei dem ferneren Gang der Untersuchung ohne Einfluſs ist; denn durch die nachherige Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser wird der Niederschlag in Schwefelmetall verwandelt. Die milchichten Flüssigkeiten, die durch Behandlung der Salze des Wismuthoxyds und des Antimonoxyds, und selbst auch oft der des Zinnoxyduls mit Wasser erhalten worden sind, werden durch einen hinreichenden Zusatz von Chlorwasserstoffsäure klar.

Durch Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure zu der concentrirten Auflösung der Substanz überzeugt man sich zugleich von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Kohlensäure und des Schwefels, und hat deshalb nicht nöthig, den später in II. *A.* in dieser Anleitung anzuführenden Versuch anzustellen.

**) Mit Kali- oder Natronhydrat im Ueberschuſs entsteht ein voluminöser blauer Niederschlag, der durch Kochen schwarzbraun oder schwarz wird. — Durch Kaliumeisencyanür wird in neutralen oder in sauren Lösungen eine blutrothe Fällung erzeugt.

Uebermaafs des hinzugesetzten Wassers aufgelöst wird, so ist die Base Wismuthoxyd *).

Man setzt zu einem Theile der Auflösung der Verbindung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch Umschütteln zu käsigten Flocken zusammenballt und durch Verdünnung mit vielem Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Man setzt darauf einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu; löst sich durch Umschütteln der Niederschlag vollkommen auf, so ist die Base Silberoxyd **); wird hingegen der weifse Niederschlag dadurch schwarz oder grau, so ist die Base Quecksilberoxydul ***).

Man fügt zu einem Theile der nicht angesäuerten Lösung der Substanz Kali- oder Natronhydrat im Uebermaafs. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd ****).

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd †).

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchichtweifs und besteht sie nur aus gefälltem Schwefel, so ist die Base Eisenoxyd ††).

*) Der entstandene Niederschlag von basischem Chlorwismuth ist in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich und wird von den Hydraten und den kohlensauren Verbindungen der Alkalien nicht gelöst. — Chromsaures Kali giebt einen röthlich gelben Niederschlag, der durch Kali oder Natronhydrat seine Farbe nicht verändert.

**) Der durch Chlorwasserstoffsäure erzeugte Niederschlag von Chlorsilber ist in Ammoniak löslich, in verdünnten Säuren hingegen ganz unlöslich. — Phosphorsaures Natron giebt einen gelben in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

***) Das durch Chlorwasserstoffsäure erhaltene Quecksilberchlorür wird durch Ammoniak, so wie durch Kali- oder Natronhydrat schwarz, löst sich aber nicht in den Alkalien auf. — Cyankalium fällt aus Quecksilberoxydullösungen metallisches Quecksilber, während sich Quecksilbercyanid bildet, das aufgelöst bleibt.

****) Durch kohlensaures Kali oder Natron entsteht ein rothbrauner, durch Ammoniak und durch kohlensaures Ammoniak ein weifser Niederschlag. — Jodkalium erzeugt einen zinnoberrothen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von Jodkalium löslich ist.

†) Der Niederschlag des schwefelsauren Bleioxyds ist in Kali- und Natronhydrat, namentlich beim Erhitzen löslich, in Ammoniak und in kohlensauren Alkalien aber nicht löslich. — Chromsaures Kali giebt einen gelben Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Kali- oder Natronhydrat aber löslich ist.

††) Die Hydrate der Alkalien bringen einen voluminösen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat hervor, unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. — Rhodankalium färbt die Eisenoxydlösungen intensiv blutroth. — Kaliumeisencyanür erzeugt einen in Säuren unlöslichen blauen Niederschlag (Berlinerblau). Kaliumeisencyanid bewirkt keine Fällung, und färbt nur die Lösung etwas dunkler.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxyd oder Cadmiumoxyd *). Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung (ist sie sauer, so mufs sie durch Ammoniak neutralisirt werden) setzt man Schwefelammonium. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Schwefelammonium unlöslich ist, so ist die Base Cadmiumoxyd **); entsteht aber ein gelber Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Schwefelammonium auflöst, so ist die Base Zinnoxyd ***).

Ist die durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxydul ****).

Ist die durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung orangefarben, so ist die Base Antimonoxyd †).

B. Giebt die sauer gemachte Lösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von No. 14 bis No. 24, so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Schwefelammonium. (Ist die Auflösung sauer, so mufs sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden.) Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von No. 8 bis No. 13, sie ist also Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

Ist die durch Schwefelammonium entstandene Fällung schwarz, so ist die Base Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

*) Wenn Arseniksäure in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so kann der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser in der angesäuerten Auflösung auch aus Schwefelarsenik bestehen. Der Niederschlag des Schwefelarseniks erscheint indessen nicht wie der des Schwefelcadmiums und des Schwefelzinns sogleich, sondern erst nach langer Zeit, nach einer viertel oder halben Stunde. Durch vorläufige Löthrohrversuche hat man sich übrigens von der Gegenwart des Arseniks in der Substanz überzeugen können (S. 17.).

**) Kali und Natronhydrat, so wie kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak erzeugen weifse Niederschläge, die unauflöslich in einem Ueberschufs der Fällungsmittel sind. — Ammoniak giebt einen weifsen, in einem Ueberschufs von Ammoniak sehr leicht löslichen Niederschlag; chromsaures Kali giebt einen gelben Niederschlag, der durch Kali- oder Natronhydrat weifs wird.

***) Kali und Natronhydrat geben weifse voluminöse Niederschläge, löslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. — Wird diese Lösung zu einer Lösung von chromsaurem Kali gesetzt, so bleibt diese unverändert.

****) Kali und Natronhydrat bringen weifse, in einem grofsen Ueberschufs von Alkali lösliche Niederschläge hervor. Wird diese Lösung zu einer Lösung von chromsaurem Kali gesetzt, so wird dieselbe grün.

†) Die Lösungen des Antimonoxyds werden durch Wasser milchicht zersetzt, und es scheiden sich basische Salze aus. — Setzt man zu einer Lösung des Antimonoxyds Kali- oder Natronhydrat und darauf nur etwas salpetersaures Silberoxyd, so bildet sich ein intensiv schwarzer, lange suspendirt bleibender Niederschlag, der durch Ammoniak nicht gelöst wird.

Wird die durch Schwefelammonium erzeugte schwarze Fällung leicht durch Uebersättigung vermittelst sehr stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist die Base Eisenoxydul*).

Wird sie dadurch nicht aufgelöst, so ist sie entweder Kobaltoxyd oder Nickeloxyd.

Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, setze man zu einem Theile der Lösung der Substanz eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein rosenrother Niederschlag, so ist die Base Kobaltoxyd**); ist der Niederschlag apfelgrün, so ist die Base Nickeloxyd***).

Ist die in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch Schwefelammonium entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul****).

Ist der Niederschlag hingegen weifs, so ist die Base Thonerde oder Zinkoxyd †).

Wird die durch Schwefelammonium entstandene Fällung durch eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat aufgelöst, so ist die Base Thonerde ††); ist sie darin unauflöslich, so ist sie Zinkoxyd †††).

*) Hydrate und kohlensaure Verbindungen der Alkalien erzeugen grüne und weifslich grüne Fällungen, die schnell bei Berührung mit der Luft rothbraun werden. — Kaliumeisencyanür bewirkt einen hellblauen, Kaliumeisencyanid einen dunkelblauen Niederschlag. Ersterer wird durch Berührung mit der Luft dunkelblau.

**) Kali und Natronhydrat geben einen blauen, an der Luft schmutzig grün werdenden Niederschlag, der im Ueberschusse der Alkalien nicht löslich ist. — Ammoniak im Ueberschusse löst den zuerst entstandenen bläulich grünen Niederschlag auf; die Lösungen sind anfangs röthlich, und färben sich an der Luft von der Oberfläche aus braunroth. In sauren Lösungen wird kein Niederschlag erzeugt.

***) Durch Kali und Natronhydrat entstehen apfelgrüne Niederschläge, unlöslich im Ueberschusse der Alkalien. — Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen den anfangs entstandenen grünen Niederschlag, ersteres zu einer blauen, letzteres oft zu einer grünen Flüssigkeit auf.

****) Kali oder Natronhydrat und Ammoniak bewirken weifse Fällungen, die bei Berührung mit der Luft braun werden, und im Ueberschufs der Alkalien nicht löslich sind. Macht man die Lösung sehr sauer, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, aber aus der Lösung setzt sich bei Berührung mit der Luft ein brauner Niederschlag ab.

†) Die Niederschläge, welche in Lösungen der Thonerde und des Zinkoxyds bei Untersuchungen durch Schwefelammonium entstehen, sind oft nicht von rein weifser, so wie der, welcher dadurch in Manganoxydullösungen hervorgebracht wird, nicht von rein fleischrother Farbe. Sind die Lösungen mit den geringsten Spuren von Eisenoxydul verunreinigt, so haben die Fällungen einen Stich ins Graue.

††) Aus der Lösung der Thonerde in Kali oder Natron wird durch Chlorammonium Thonerdehydrat gefällt.

†††) Kali oder Natronhydrat, so wie Ammoniak erzeugen weifse Niederschläge, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschufs der Alkalien löslich sind.

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelammonium Niederschläge, so gehört die Base zu denen von No. 1 bis No. 7, und sie ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Magnesia. Man setzt zu einem Theile der neutralen Lösung der Verbindung eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base eine von No. 4 bis No. 7, sie ist Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Magnesia.

Um diese Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung kohlensaures Ammoniak (aber nur die Lösung des Sesquicarbonats oder des Bicarbonats von Ammoniak, die Lösung darf kein freies Ammoniak enthalten). Entsteht dadurch kein Niederschlag, so ist die Base Magnesia*); entsteht dadurch eine weifse Fällung, so ist die Base Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde.

Um die drei Basen, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, die aus der neutralen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniak nicht, wohl aber durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Lösung der Substanz eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde**); entsteht dadurch ein Niederschlag erst nach einiger, wenn auch nach kurzer Zeit, so ist die Base Strontianerde***); entsteht aber dadurch gar kein Niederschlag, so ist die Base Kalkerde****).

D. Giebt weder die sauer gemachte Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelammonium und mit kohlensaurem Kali oder Natron Nieder-

Durch Chlorammonium entsteht in diesen Lösungen kein Niederschlag. — Kohlensaures Ammoniak giebt ebenfalls einen weifsen, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Phosphorsaures Natron erzeugt in dieser Lösung entweder keine Fällung, oder eine, die im Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak auflöslich ist.

*) Die Lösung der Magnesia in kohlensaurem Ammoniak giebt mit phosphorsaurem Natron einen weifsen Niederschlag.

**) Unterschweflichtsaures Natron erzeugt in neutralen Lösungen einen krystallinischen Niederschlag, besonders durch Umrühren. — Eine Lösung von chromsaurem Kali, so wie von chromsaurer Strontianerde giebt einen hellgelben Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist.

***) Chromsaures Kali giebt in nicht verdünnten Strontianerdelösungen nach einiger Zeit einen krystallinischen gelben Niederschlag. — Unterschweflichtsaures Natron erzeugt keine Fällung.

****) Wird zu der Kalkerdelösung verdünnte Schwefelsäure gesetzt, der entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, so erzeugt in der filtrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak Oxalsäure eine Fällung. — Unterschweflichtsaures Natron bewirkt keine Fällung.

schläge, so gehört die Base zu No. 1 bis No. 3; sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak.

Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Lösung der Verbindung Kali- oder Natronhydrat. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab, wenn er über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, weiße Nebel, so ist die Base Ammoniak*).

Ist dies nicht der Fall, so setzt man zu einem Theile der concentrirten Lösung eine Auflösung von Platinchlorid. Entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag, so ist die Base Kali**); entsteht kein Niederschlag, so ist sie Natron***).

II. Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.

A. Man setzt zu einem Theile der concentrirten Auflösung der Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Säure in derselben entweder Kohlensäure, oder es ist Schwefel in der Lösung mit einem Metalle der oben genannten Basen verbunden****).

Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs, so ist in der Lösung ein Schwefelmetall†); ist das mit Brausen entweichende Gas hingegen geruchlos, so ist die Säure der Verbindung Kohlensäure††).

B. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt

*) Gegen Platinchlorid und Weinsteinsäure verhalten sich die Ammoniaksalze ähnlich den Kalisalzen, wobei zu bemerken, daſs das zweifach weinsteinsaure Ammoniak etwas löslicher als das entsprechende Kalisalz ist.

**) Weinsteinsäure erzeugt in concentrirten Lösungen der Kalisalze im Ueberschuſs hinzugefügt einen schwerlöslichen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali; starke Säuren lösen ihn auf, schwache, wie Weinsteinsäure nicht.

***) Weinsteinsäure im Ueberschuſs bewirkt in Natronsalzen (Natronhydrat und kohlensaures Natron in sehr concentrirten Lösungen ausgenommen) keine Ausscheidung eines schwerlöslichen Salzes. — Eine Lösung von antimonsaurem Kali mit einem Zusatz von Kalihydrat erzeugt einen krystallinischen Niederschlag.

****) Diese Versuche sind schon angestellt worden, als man die concentrirte Lösung der Verbindung auf Basen zu untersuchen anfing (S. 63).

†) Auflösliche Schwefelmetalle erzeugen in den meisten Lösungen der Metallsalze Niederschläge von Schwefelmetall, von gleicher Art wie Schwefelammonium.

††) Die löslichen kohlensauren Salze geben mit den löslichen Salzen fast aller Basen (die Alkalien ausgenommen) Niederschläge, die durch stärkere Säuren unter Brausen gelöst werden.

man zu der neutralen concentrirten Lösung eine Lösung von Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu dem durch Chlorbaryum in der neutralen Lösung entstandenen Niederschlag setzt man nicht zu concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Bleibt der Niederschlag unverändert, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure *); löst sich hingegen der Niederschlag in der freien Säure und dem nachher hinzugesetzten Wasser auf, so ist die Säure Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure.

Man übergiefst einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Platin- oder Porcellantiegel mit etwas concentrirter Schwefelsäure, setzt darauf concentrirten Alkohol hinzu, und zündet diesen an. Brennt er mit einer grünen Flamme, so ist die Säure Borsäure **).

Ist Borsäure nicht vorhanden, so macht man einen nicht zu geringen Theil der Auflösung der Verbindung mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure etwas sauer, setzt darauf eine Lösung von schweflichter Säure in Wasser hinzu, und erwärmt so lange, bis der Geruch nach schweflichter Säure vollkommen verschwunden ist. Fügt man darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, und entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Säure Arseniksäure ***), (deren Gegenwart übrigens durch die vorläufigen Löthrohrproben (S. 17), und auch schon bei der Aufsuchung der Basen (S. 65) gefunden werden konnte).

Geschieht dies nicht und hat man sich überzeugt, dafs nicht Borsäure vorhanden ist, so ist die Säure der Verbindung Phosphorsäure ****).

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dafs in der Substanz weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure,

*) Dieselbe erzeugt aufser in den Lösungen der Salze der Baryterde, in denen des Bleioxyds, der Strontianerde, des Quecksilberoxyduls und der Kalkerde Niederschläge, die in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind.

**) Man setzt zu einem Theile der Lösung etwas Chlorwasserstoffsäure und taucht in dieselbe einen Streifen Curcumapapier; derselbe erscheint bei Gegenwart von Borsäure nach dem vollständigen Trocknen stark rothbraun gefärbt.

***) Die Arseniksäure giebt nach Sättigung mit Ammoniak oder in den Lösungen ihrer neutralen Salze mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag, der sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak auflöslich ist.

****) Die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure giebt nach Sättigung mit Ammoniak oder in den Lösungen ihrer neutralen Salze mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist. (Andere Modificationen der Phosphorsäure geben unter ähnlichen Verhältnissen einen weifsen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften.)

Arseniksäure oder Phosphorsäure noch auch Schwefel vorhanden ist, so setzt man zu einem Theile der neutralen Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, und beim Schütteln zu käseartigen Flocken sich zusammenballt, so ist Chlor oder Jod mit einem Metalle der oben genannten 24 Basen verbunden.

Um beide von einander zu unterscheiden, giefst man die saure Flüssigkeit von dem durch salpetersaures Silberoxyd entstandenen Niederschlag ab, wäscht denselben durch Decantiren ein oder einige Male aus, und übergiefst ihn mit Ammoniak*). Löst er sich in demselben durch Schütteln auf, so ist Chlor**) in der zu untersuchenden Substanz, ist es darin nicht löslich, so ist Jod***) vorhanden.

D. Hat man nun gefunden, dafs weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure oder Phosphorsäure, noch auch Schwefel, Chlor oder Jod vorhanden ist, so vermischt man einen sehr kleinen Theil der Auflösung mit ungefähr einem gleichen oder doppelten Volumen von concentrirter Schwefelsäure, und fügt darauf, nachdem das Ganze erkaltet ist, ohne zu schütteln einen Ueberschufs von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu. Entsteht dadurch eine dunkelschwarze Färbung der Flüssigkeit, so ist die Säure Salpetersäure****).

*) Das vorherige Auswaschen mit Wasser ist nothwendig, um Irrungen zu vermeiden, indem die Base aus der salpetersauren Lösung durch das Ammoniak gefällt werden könnte, während das Chlorsilber sich auflöst, dieses daher oft unlöslich im Ammoniak erscheinen kann, wenn die gefällte Base, wie das Chlorsilber, von weifser Farbe ist.

**) Werden die Chlormetalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so werden die meisten (nicht alle) wenigstens beim Erhitzen zersetzt, und entwickeln Chlorwasserstoffgas, das durch seinen stechenden Geruch, so wie durch die starken weifsen Nebel erkannt werden kann, die entstehen, wenn ein mit Ammoniak benetzter Glasstab über die Oberfläche gehalten wird.

***) Alle Jodmetalle entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure und auch mit concentrirter Salpetersäure in einem Reagensglase übergossen und erhitzt, violette Dämpfe von Jod.

****) Werden die salpetersauren Salze in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sie bei gewöhnlicher Temperatur ein fast farbloses, bei erhöhter ein oft gelblich gefärbtes saures Gas, das mit einem mit Ammoniak benetzten Glasstab weifse Nebel erzeugt. — Mengt man die Salze mit etwas Kupferfeile und übergiefst das Gemenge mit nicht zu stark verdünnter Schwefelsäure, so entstehen gelbrothe Dämpfe.

Verbindungen, welche im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metall verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 60 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen gehört eine grofse Zahl von Salzen, namentlich alle Salze, welche die Phosphorsäure, die Arseniksäure, die Kohlensäure und auch selbst die Borsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also mit den Basen von No. 4 bis No. 24 bilden; denn nur bei einem Ueberschufs von Säure lösen sich diese Verbindungen in Wasser auf.

Wenn man daher in einer löslichen salzartigen Verbindung, die nur eine Base enthält, eine Erde oder ein Metalloxyd gefunden hat, die zu denen von No. 4 bis No. 24 gehören, so können diese nicht an die genannten Säuren, sondern nur an Schwefelsäure oder an Salpetersäure oder ihre Metalle an Chlor oder an Jod gebunden sein. Es mufs hierbei bemerkt werden, dafs die Borsäure mit den Erden und mehreren Metalloxyden im Wasser nur schwer lösliche, nicht unlösliche Verbindungen bildet.

Es gehören zu dieser Abtheilung auch die Erden und Metalloxyde, besonders die von No. 6 bis No. 24, wenn sie nicht mit Säuren verbunden sind; nur Baryterde und Strontianerde, können nicht hierher gerechnet werden, da sie ziemlich leicht in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur löslich sind.

Hat man nach der S. 58 angegebenen Methode gefunden, dafs die zu untersuchende Verbindung in Wasser unlöslich ist, so giefst man das Wasser ab, und sucht sie durch eine Säure aufzulösen. In den meisten Fällen eignet sich hierzu am besten Chlorwasserstoffsäure. Die meisten der in Wasser unlöslichen Salze lösen sich, besonders beim Erwärmen, in derselben auf.

Es ist zwar in den meisten Fällen zweckmäfsig, die Chlorwasserstoffsäure mit einer gleichen Menge von Wasser zu verdünnen, und keinen unnöthigen Ueberschufs der Säure anzuwenden. Da aber mehrere Metalle als Superoxyde vorhanden sein können, so ist anzurathen, die Verbindung zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen. Es erzeugt sich dadurch bei Gegenwart von Superoxyden Chlor, das durch seinen Geruch leicht erkannt werden kann, und auf die Gegenwart eines Superoxyds schliefsen läfst. Erst nach der Entwicklung von Chlor wird die zweckmäfsige Menge von Wasser hinzugefügt.

Es sind Manganoxyd und Mangansuperoxyd, und die Superoxyde des Nickels, des Kobalts, des Bleis, des Wismuths und des Silbers, deren Gegenwart auf diese Weise erkannt werden kann. In der chlorwasserstoffsauren Lösung sind sie als die S. 60 angeführten Oxyde enthalten; nur bei Anwesenheit der Superoxyde des Silbers und des Bleis hat sich unlösliches oder schwerlösliches Chlorsilber und Chlorblei abgeschieden.

Einige Salze, namentlich die, welche Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalten, lösen sich zwar in Chlorwasserstoffsäure nicht auf; es ist jedoch nicht nöthig zur Auflösung Salpetersäure anzuwenden, da die ausgeschiedenen Chlorverbindungen durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt werden.

Zu den in Wasser unlöslichen Verbindungen gehören ferner die des Schwefels mit den Metallen der Basen von No. 9 bis No. 24. Obgleich sehr viele von diesen Schwefelmetallen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, besonders beim Erhitzen auflöslich sind, so nimmt man doch, wenn man das in ihnen enthaltene Metall finden will, statt jener Säure Salpetersäure oder Königswasser, oder auch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, welche Säuren man in einem nicht zu verdünnten Zustand anwendet. Die Schwefelverbindungen lösen sich in diesen Säuren nicht unzersetzt auf; es oxydirt sich der Schwefel theils zu Schwefelsäure, (und diese Säure findet sich dann in der sauren Flüssigkeit), theils scheidet sich derselbe als reiner Schwefel ab, der freilich im Anfange nicht die ihm eigenthümliche gelbe Farbe besitzt. Man behandelt die Schwefelmetalle am besten im gepulverten Zustand erst bei gewöhnlicher, und dann bei sehr mäſsig erhöhter Temperatur mit den genannten concentrirten Säuren; zweckmäſsig ist es, das gepulverte befeuchtete Schwefelmetall mit chlorsaurem Kali zu mengen und dann sehr vorsichtig das Gemenge nach und nach mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben, auf welchen man einen Glastrichter gesetzt hat, zu übergieſsen. Man erhitzt darauf so lange, bis entweder der Schwefel sich vollständig oxydirt und aufgelöst, oder ein Theil desselben mit rein gelber Farbe sich ausgeschieden hat. Hat man Schwefelblei mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich schwefelsaures Bleioxyd, das oft zuerst in der salpetersauren Lösung suspendirt ist, und mit dem abgeschiedenen Schwefel ungelöst bleibt; es wird indessen eine hinreichende Menge von Blei als salpetersaures Bleioxyd aufgelöst, um einen sicheren Beweis von der Gegenwart des Bleis in der Lösung vermittelst Schwefelsäure zu geben. Hat man aber Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali zur Oxydation des Schwefelbleis angewandt, so scheidet sich mit dem schwefelsauren Bleioxyd auch so viel Chlorblei aus, daſs die filtrirte

Flüssigkeit oft keine deutliche Fällung mit Schwefelsäure hervorbringt. Schwefelquecksilber widersteht der Zersetzung durch Salpetersäure, so wie der durch Chlorwasserstoffsäure; deshalb wendet man statt dieser Säuren Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali an, so wie überhaupt, wenn bei der Behandlung mit Salpetersäure die zu untersuchenden Substanzen sich nicht, oder doch schwer zersetzen, oder wenn durch Salpetersäure aufser Schwefel noch andere mehr oder weniger unlösliche Stoffe sich ausscheiden, wie dies der Fall ist, wenn Schwefelzinn und Schwefelantimon durch Salpetersäure zersetzt werden.

Von den Verbindungen der Salpetersäure und der Schwefelsäure sind die meisten im Wasser löslich, mit Ausnahmen, die S. 69 angeführt worden sind. Es giebt indessen mehrere Metalloxyde, welche zwar mit jenen Säuren neutrale auflösliche aber basische unlösliche Salze bilden, die sich jedoch in Säuren lösen.

I. Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.

A. Die mit Wasser verdünnte saure Lösung des im Wasser unlöslichen Salzes, es mag durch die Chlorwasserstoffsäure eine unoder schwerlösliche Verbindung sich ausgeschieden haben oder nicht, wird zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von No. 14 bis No. 24 und sie ist Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man die vorhergehende Anleitung, welche S. 63 bis S. 65 unter I. *A.* gegeben worden ist. Hierbei ist zu bemerken, dafs, wenn Arseniksäure in dem unlöslichen Salze enthalten ist, auch Schwefelarsenik gefällt wird, indessen doch erst nach längerer Zeit; alle andere Schwefelmetalle werden weit früher niedergeschlagen, so dafs man diese gefällten Schwefelmetalle schnell filtriren, und dann die filtrirte Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen mufs, stehen lassen kann, um zu sehen, ob nach längerer Zeit, bei Ueberschufs von Schwefelwasserstoff, ein Niederschlag von Schwefelarsenik sich bildet. Man mufs hierbei nicht unterlassen, das unlösliche Salz auf Arsenik durch das Löthrohr zu prüfen (S. 17).

B. Entsteht in der sauren Lösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von No. 14 bis No. 24, so übersättigt man die saure Lösung durch Ammoniak, und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, oder ist schon bei der Uebersättigung der Auflösung durch Ammoniak ein schwarzer oder überhaupt

ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelammonium schwarz wird, so gehört die Base zu denen von No. 11 bis No. 13, und ist entweder Eisenoxydul, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd. Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, verfährt man so, wie in der vorhergehenden Anleitung I. *B*. S. 65 angegeben ist.

Hat der durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag eine fleischrothe, die dem Schwefelmangan eigenthümliche Farbe, so ist die Base Manganoxydul.

Ist hingegen durch Uebersättigung der sauren Lösung der Verbindung vermittelst Ammoniak ein weifser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelammonium seine Farbe nicht verändert, so kann zwar die Base Zinkoxyd oder Thonerde sein; aber während aus im Wasser löslichen Verbindungen weder die alkalischen Erden, noch die Magnesia (bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen) durch Ammoniak oder Schwefelammonium gefällt werden, so kann doch der Niederschlag, welcher in der sauren Lösung einer in Wasser unlöslichen Substanz durch Ammoniak und Schwefelammonium entsteht, auch Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Magnesia enthalten, wenn diese Basen im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure oder auch mit Borsäure verbunden sind.

Zinkoxyd ist vorhanden, wenn bei Uebersättigung der sauren Lösung durch Kali- oder Natronhydrat oder auch durch Ammoniak ein zuerst entstehender Niederschlag durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels sich wieder auflöst, und Schwefelammonium dann einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink hervorbringt *).

Die Gegenwart der Thonerde ergiebt sich, wenn der Niederschlag, welcher in der sauren Lösung der Verbindung durch Ammoniak entsteht, in Kali- oder Natronhydrat auflöslich ist, und wenn in dieser Lösung durch Schwefelammonium keine Fällung entsteht, wohl aber durch Chlorammonium **).

Baryterde und Strontianerde erkennt man daran, dafs in der mit vielem Wasser verdünnten sauren Lösung des Salzes verdünnte Schwefelsäure, oder in der concentrirten oder wenigstens nicht zu verdünnten sauren Lösung des Salzes eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde einen weifsen Niederschlag hervorbringt. In beiden Fällen wird Baryterde sogleich, Strontianerde erst nach einiger Zeit als schwefelsaures Salz gefällt (S. 67).

*) Leichter noch erkennt man die Gegenwart des Zinkoxyds vermittelst des Löthrohrs, wenn man etwas von dem festen Salze mit Soda gemengt durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle behandelt (S. 45), oder wenn man es mit Kobaltsolution auf Kohle erhitzt (S. 54).

**) Die Gegenwart der Thonerde ergiebt sich auch durch Behandlung des festen Salzes mit Kobaltsolution (S. 54).

Kalkerde ist vorhanden, wenn in der verdünnten Lösung des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure erst nach dem Zusetzen von Alkohol ein Niederschlag entsteht.

Entsteht auch nach dem Zusetzen von Alkohol keine Fällung, so ist die Base Magnesia, wenn schon die Abwesenheit des Zinkoxyds und der Thonerde nachgewiesen ist.

C. Entsteht in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, entsteht ferner kein Niederschlag durch Uebersättigung der sauren Lösung vermittelst Ammoniaks und durch Hinzufügung von Schwefelammonium, so setzt man zu einem Theile der sauren, mit Wasser verdünnten Lösung des Salzes eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht nun, entweder sogleich oder doch nach längerem Erhitzen ein Niederschlag, so ist die Base eine von denen von No. 7 bis No. 4, also Magnesia, Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde, welche man auf dieselbe Weise findet, wie in der vorhergehenden Anleitung S. 67 unter I. *C.* angegeben ist.

D. Auf Alkalien braucht man die im Wasser unlösliche Verbindung nicht zu untersuchen, da diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben*).

II. Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.

Man übergiefst zuerst etwas von dem mit Wasser befeuchteten Salze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Dann giebt sich die Kohlensäure durch Entwicklung eines geruchlosen Gases unter Brausen zu erkennen. Ist ein im Wasser unlösliches kohlensaures Salz nicht gepulvert, sondern in festen Stücken, so entwickelt sich bisweilen, wie namentlich bei mehreren in der Natur vorkommenden kohlensauren Mineralien, das Kohlensäuregas erst dann, wenn das Ganze erwärmt wird; auch darf die angewandte Säure nicht zu concentrirt sein.

Entwickelt sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Brausen ein Gas, das den bekannten unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs hat, so ist Schwefel verbunden mit einem Metall in der zu untersuchenden Verbindung enthalten. Es sind indessen nur einige Schwefelverbindungen, welche schon durch verdünnte Säuren und schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas entbinden. Wenn man die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden nicht zu den im Wasser schwer löslichen Substanzen zählen will, so sind

*) Nur einige metaphosphorsaure Alkalien sind im Wasser unlöslich und widerstehen der Lösung in Säuren.

es nur Schwefelmangan und Schwefeleisen (und nur das Schwefeleisen mit dem geringeren Schwefelgehalt), in welchen auf die erwähnte Weise die Gegenwart des Schwefels gefunden werden kann. Hat man daher bei der Untersuchung der Substanz, um die Basen zu finden, sich von der Gegenwart des Mangans oder des Eisens überzeugt, so wendet man verdünnte Chlorwasserstoffsäure zur Entdeckung des Schwefels an. Hat man bei der früheren Untersuchung die Anwesenheit von Zinkoxyd, von Kobaltoxyd, von Nickeloxyd, von Cadmiumoxyd, von Bleioxyd, von Wismuthoxyd, von Zinnoxydul, von Zinnoxyd oder von Antimonoxyd dargethan, so erhitzt man, um die Gegenwart des Schwefels zu finden, die Substanz im gepulverten Zustand in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die Schwefelverbindungen der Metalle der genannten Oxyde entwickeln erst dann Schwefelwasserstoffgas, das ungeachtet der zugleich entweichenden sauren Dämpfe aus der angewandten Säure doch deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden kann*).

Die Verbindungen des Kupfers, des Quecksilbers und des Silbers mit Schwefel widerstehen der Einwirkung auch der heifsen concentrirten Chlorwasserstoffsäure. Hat man bei der vorangegangenen Untersuchung die Gegenwart dieser Metalle dargethan, so fügt man, nachdem die gepulverte Substanz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen worden ist, chlorsaures Kali oder auch Salpetersäure hinzu, und erhitzt einige Zeit hindurch, wodurch alle Schwefelmetalle zersetzt werden. Man erkennt dann die Gegenwart des Schwefelmetalls daran, dafs bei der Zersetzung gewöhnlich ein Theil des Schwefels ungelöst zurückbleibt**) und in der sauren mit Wasser verdünnten Lösung durch Chlorbaryum oder durch salpetersaure Baryterde ein Niederschlag hervorgebracht wird.

Zu der Lösung der Substanz in Chlorwasserstoffsäure oder auch

*) Die Schwefelverbindungen der Metalle der genannten Oxyde werden durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollkommen gelöst, wenn die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist. Nur das höchste Schwefelantimon hinterläfst einen Theil seines Schwefels ungelöst, während der andere in Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Das auf trocknem Wege bereitete krystallisirte höchste Schwefelzinn (Musivgold) ist in concentrirter heifser Chlorwasserstoffsäure nicht löslich; auch das höchste Schwefeleisen (Schwefelkies) wird nur sehr wenig dadurch zersetzt. Beide behandelt man daher mit Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali oder von Salpetersäure.

**) Nach dem Erkalten nimmt man den zusammengeballten Schwefel aus der Lösung heraus, wäscht ihn mit Wasser ab, und erhitzt ihn in einem kleinen Porcellantiegel oder auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs. Er schmilzt, brennt mit blauer Flamme, verbreitet dabei einen starken Geruch nach schweflichter Säure und hinterläfst einen sehr geringen Rückstand, wenn das Metall noch nicht vollständig durch die Säure gelöst worden war.

in Salpetersäure fügt man, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, Chlorbaryum oder salpetersaure Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure, die in dem Salze vorzüglich nur dann enthalten sein kann, wenn dasselbe ein basisches ist.

Man prüft eine sehr kleine Menge der Verbindung durch das Löthrohr auf Arseniksäure (S. 17), deren Gegenwart man indessen schon bei der Untersuchung, um die Base des Salzes zu finden, entdeckt haben kann.

Man übergiefst einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, schüttelt gut um, und fügt nach einiger Zeit eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, aber so, dafs dieselbe sich möglichst wenig mit der Schwefelsäure mengt. Färbt sich dann die Eisenlösung intensiv schwarz oder schwarz-braunroth, so ist die Säure der Verbindung Salpetersäure, die übrigens nur dann im Salze enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist.

Es wird darauf die gepulverte Substanz mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, und letzterer angezündet. Brennt derselbe mit grüner Flamme, so wird dadurch die Gegenwart der Borsäure erwiesen.

Wenn die Substanz bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit concentrirter Salpetersäure in einem Reagensglase, und beim gelinden Erhitzen, braun wird und violette Dämpfe entwikkelt, so ist dieselbe eine Jodverbindung.

Wenn bei Erhitzung der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure ein saurer Geruch von Chlorwasserstoff, oder beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure ein Geruch nach Chlor entsteht, so ist die Verbindung ein Chlormetall *).

Wenn durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so hat man noch auf Phosphorsäure zu prüfen. Um sich mit Gewifsheit von der Gegenwart derselben zu überzeugen, mufs man bei den verschiedenen phosphorsauren Verbindungen ein

*) Einige wenige Chlormetalle geben, auf diese Weise behandelt, weder Chlorwasserstoff noch Chlor. Hat man bei der Untersuchung der Substanz auf Basen in derselben Quecksilber gefunden, so kann die Verbindung Quecksilberchlorür sein, das in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Salpetersäure nicht, sondern nur in Königswasser löslich ist. Um in demselben die Gegenwart des Chlors zu finden, zersetzt man es durch eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat, oder durch kohlensaures Kali oder Natron (im letztern Falle erwärmt man etwas) und versetzt die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salpetersäure übersättigt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch ein weifser käseartiger Niederschlag bei Anwesenheit von Chlor in der Verbindung entsteht.

verschiedenes Verfahren einschlagen. Hat man bei der Untersuchung gefunden, dafs die Base des Salzes eine von No. 15 bis No. 24 ist also Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd, so fällt man diese Oxyde aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser, welches man im Ueberschufs hinzufügt, als Schwefelmetalle. Zu der filtrirten Lösung fügt man Chlorcalcium und übersättigt darauf mit Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so kann man von der Anwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein, wenn man vorher die Abwesenheit der Arseniksäure und der Borsäure dargethan hat. — Ist die Base eine von No. 9 bis No. 14 also Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, so übersättigt man die saure Lösung der Verbindung mit Ammoniak und fügt dann Schwefelammonium hinzu. In der von den gefällten Schwefelverbindungen abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Phosphorsäure durch Chlorcalcium wie zuvor*). — Hat man gefunden, dafs die Base des Salzes Thonerde ist, so fügt man zu der sauren Lösung des Salzes Weinsteinsäure, darauf Ammoniak, und sodann eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia. Es entsteht dann bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein weifser Niederschlag, der sich oft sehr langsam abscheidet, dessen schnellere Abscheidung indessen durch Umrühren oder Umschütteln sehr befördert wird**). — Was die Auffindung der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit den Basen von No. 4 bis No. 7 betrifft, also mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Magnesia, so sind diese Verbindungen alle von weifser Farbe, und die Anwesenheit der Phosphorsäure in ihnen ergiebt sich schon daraus, dafs im gepulverten Zustand mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betröpfelt, sie eine gelbe Farbe annehmen. Die Phosphorsäure in ihnen giebt sich ferner noch dadurch zu erkennen, dafs in der sauren Lösung derselben durch Uebersättigung mit Ammoniak ein weifser Niederschlag entsteht, während dies bei der sauren Lösung der im Wasser löslichen Salze dieser Basen nicht geschieht***).

*) Wenn das angewandte Schwefelammonium sehr alt ist, viel Schwefel und unterschweflichtsaures Ammoniak enthält, so kann, namentlich in heifsen Lösungen durch Chlorcalcium bisweilen, ohne dafs Phosphorsäure zugegen ist, eine Trübung (durch ausgeschiedenen Schwefel) entstehen. In diesem Fall ist es vorzuziehen, in der Flüssigkeit, welche von der gefällten Schwefelverbindung abfiltrit worden ist, das Schwefelammonium durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure zu zerstören. Man erhitzt damit, filtrirt, und prüft nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Chlorcalcium.

**) Es ist hierbei zu bemerken, dafs sich Arseniksäure ähnlich verhält.

***) Arseniksäure verhält sich ähnlich.

Verbindungen, die in Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metall verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, welche S. 60 aufgeführt worden sind.

Es giebt nur wenige salzartige Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und diese sind durch dieses Verhalten besonders charakterisirt. Es sind dies schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, Jodsilber, mehrere metaphosphorsaure und einige saure arseniksaure Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind; ferner einige schwach basische Oxyde nach starkem Glühen.

Was die sechs zuerst genannten Verbindungen betrifft, so haben sie eine weiſse Farbe; nur das Chlorsilber kann oft auf der Oberfläche eine grauschwarze und im geschmolzenen Zustand eine gelbliche Farbe haben. Das Jodsilber ist etwas gelblich; beim Schmelzen wird es braunroth, nach dem Erkalten aber wieder gelb.

Man unterscheidet das Chlor- und Jodsilber, das schwefelsaure Quecksilberoxydul und das schwefelsaure Bleioxyd von der schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Baryterde dadurch, daſs erstere mit Schwefelammonium betröpfelt schwarz werden, und sich in Schwefelmetalle verwandeln*), während die drei letzteren Substanzen durch dieses Reagens sich nicht verändern, wenn sie nicht durch metallische Einmengungen verunreinigt sind.

Die vier ersten Substanzen, welche durch Schwefelammonium zersetzt werden, unterscheidet man auf folgende Weise. Man erhitzt eine sehr kleine Menge der Verbindung in einem kleinen Glaskölbchen über einer Lampe; schmilzt die Verbindung ohne sich zu verflüchtigen, so ist sie Chlor- oder Jodsilber; beide unterscheidet man am schnellsten durch das Löthrohr**). Schmilzt die Substanz und verflüchtigt

*) Geschmolzenes Chlor- und Jodsilber werden mit Schwefelammonium betröpfelt erst nach und nach vollständig in Schwefelsilber verwandelt, und deshalb langsam vollkommen schwarz.

**) Man löst Kupferoxyd in Phosphorsalz auf Kohle auf, setzt eine kleine Menge der Verbindung hinzu, und richtet die Flamme darauf. Dieselbe umgiebt sich mit einem azurblauen Scheine, wenn eine Chlorverbindung, hingegen mit einem smaragdgrünen, wenn eine Jodverbindung vorhanden ist.

sie sich theils als weifses Sublimat, theils als metallisches Quecksilber, so ist sie schwefelsaures Quecksilberoxydul. Bleibt die Substanz unverändert, so ist sie schwefelsaures Bleioxyd*).

Bleibt die Substanz beim Uebergiefsen mit Schwefelammonium unverändert, so hat sie zur Base Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde an Schwefelsäure gebunden. Diese kann man auf verschiedene Weise unterscheiden.

Man kocht die Verbindung in gepulvertem Zustande mit einer Lösung von ungefähr zwei Theilen kohlensaurem Kali, und einem Theil schwefelsaurem Kali. Man filtrirt darauf und wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Den ungelösten Rückstand behandelt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch kein Brausen und keine Lösung des Rückstands, so ist die zu untersuchende Substanz schwefelsaure Baryterde; löst sich dieselbe aber unter Brausen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, so ist die Base der Verbindung Strontianerde oder Kalkerde, welche in der zu untersuchenden Substanz an Schwefelsäure gebunden waren. Um nun in der chlorwasserstoffsauren Lösung die Strontianerde von der Kalkerde zu unterscheiden, setze man zu derselben eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde (S. 67). — Was die unlöslichen metaphosphorsauren Salze betrifft, so können sie, wie auch die sauren arseniksauren Salze durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden; sie werden dann in Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist.

Untersuchung zusammengesetzter Substanzen.

Die Anleitungen, welche im Vorhergehenden gegeben worden sind, sind nur zu Uebungen für die ersten Anfänger bestimmt. Denn für wirklich vorkommende Fälle können solche Anleitungen von keinem praktischen Nutzen sein, da es bei chemischen Untersuchungen unbekannt ist, ob die zu analysirende Substanz einfach zusammengesetzt ist, oder mehrere Bestandtheile enthält. Von ungleich gröfserer Wichtigkeit sind daher die Anleitungen zu Untersuchungen von Substanzen, in denen mehrere Bestandtheile enthalten sein können. Bei solchen Untersuchungen ist ein systematischer Gang durchaus nothwendig, weil man sonst sehr leicht einen oder mehrere Bestandtheile der Substanz übersehen kann.

Es ist nicht leicht, eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung

*) Man behandelt dasselbe auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohr, um einen Bleirauch und reducirtes Blei zu erhalten (S. 46).

von Substanzen zu geben, wenn man in diesen alle Stoffe annehmen wollte, die man bis jetzt entdeckt hat; auch würde eine solche Anleitung für angehende Chemiker dem praktischen Zweck durchaus nicht entsprechen, da dann die Beschreibung des Ganges der Untersuchung zu weitläuftig sein würde, so dafs Anfänger dadurch leicht verwirrt und abgeschreckt werden könnten. Es ist zweckmäfsiger, bei der Anleitung zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen zuerst nur auf häufiger vorkommende Bestandtheile Rücksicht zu nehmen; erst später wird dann gezeigt werden, wie bei einem ähnlichen Gange der Untersuchung es auch möglich ist, seltener vorkommende Substanzen zu berücksichtigen. Es sollen daher in den folgenden drei Abschnitten bei den Anleitungen zur Untersuchung zusammengesetzter Substanzen in diesen nur die Bestandtheile angenommen werden, die S. 60 angeführt worden sind.

Wie bei den einfachen Substanzen ist auch bei den zusammengesetzten die Untersuchung leichter, wenn sie sich vollständig in Wasser auflösen, als wenn sie nur theilweise oder gar nicht in Wasser auflöslich sind.

Bei Untersuchungen von Substanzen, welche mehrere Bestandtheile enthalten, ist es sehr vortheilhaft, sich der Hülfe des Löthrohrs zur Entdeckung von solchen Stoffen zu bedienen, die sich ganz besonders leicht dadurch auffinden lassen.

Zusammengesetzte Substanzen, die im Wasser löslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 60 angeführt worden sind.

Es ist schon oben S. 60 bemerkt worden, dafs in den in Wasser auflöslichen Verbindungen nicht alle oben genannte Bestandtheile vorkommen können. Bei Gegenwart von Erden und eigentlichen Metalloxyden, also bei den Basen von No. 4 bis No. 24, kann nicht Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und kaum Borsäure in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein; eben so müssen bei Gegenwart dieser Säuren die genannten Basen fehlen, weil die Verbindungen derselben in Wasser nicht auflöslich sind, und nur durch eine freie Säure gelöst werden können. Auch der Schwefel bildet mit den Metallen der genannten Basen in Wasser unlösliche Verbindungen; nur die Verbindungen desselben mit den Metallen der alkalischen Erden können als löslich betrachtet werden, obgleich sie bei der Lösung in Wasser eine Zersetzung erleiden. Es ist ferner angeführt worden, dafs Schwefelsäure mit einigen Basen, und Chlor

und Jod mit den Metallen einiger Basen unlösliche Verbindungen bilden.

Wenn man vermuthet, dafs eine zu untersuchende Substanz sehr viele Bestandtheile enthält, so mufs man, wenn man eine hinreichende Menge davon erhalten kann, mehr zu der Untersuchung anwenden, als bei den Substanzen, die einfach zusammengesetzt sind. Behandelt man einen Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser, so bekommt man bisweilen so viel Flüssigkeit, dafs man sich nicht der S. 57 erwähnten Reagensgläser bedienen kann. Man wendet dann Bechergläser oder auch Medicingläser an, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die zu untersuchende Lösung.

I. Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

A. Abscheidung des Cadmiums, des Bleis, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers, des Zinns und des Antimons. — Man macht einen Theil der concentrirten Lösung der Verbindung in Wasser sauer, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt*). Ohne auf den etwa entstehenden Niederschlag Rücksicht zu nehmen (S. 63), fügt man darauf so viel Schwefelwasserstoffwasser hinzu, dafs dasselbe im Ueberschufs vorhanden ist und die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht, oder leitet durch die Lösung, nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt worden ist, Schwefelwasserstoffgas. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so können in der Verbindung die Basen von No. 14 bis No. 24 enthalten sein, nämlich Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd, oder auch Arseniksäure.

Erkennung des Eisenoxyds. — Eisenoxyd kann vorhanden sein, da bei der Gegenwart desselben aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefel gefällt wird. Bildet sich in der sauren Lösung bei Ueberschufs von Schwefelwasserstoff ein milchicht weifser Niederschlag, der sich wie Schwefel verhält**), so ist von den Basen, die durch Schwefelwasserstoff entdeckt werden können, Eisenoxyd allein vorhanden***).

*) Hierbei kann man zugleich die Gegenwart der Kohlensäure und des Schwefels in der zu untersuchenden Substanz erkennen, wie dies weiter unten in dem Gange der Untersuchung, um die Säuren zu finden, erörtert werden wird.

**) Um sich zu überzeugen, dafs der Niederschlag nur aus Schwefel besteht, wird derselbe nach dem Auswaschen so behandelt, wie der Schwefel, der aus den Schwefelmetallen abgeschieden worden ist (S. 76).

***) Man setzt zu einem andern Theile der Lösung der Verbindung Kaliumeisencyanür oder Rhodankalium, um bestimmt sich von der Gegenwart des Eisenoxyds zu überzeugen (S. 64).

Abscheidung der Arseniksäure. — Wenn Arseniksäure vorhanden ist, so wird auch durch Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag, doch nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit erzeugt (S. 65). In diesem Falle würden indessen als Basen nur Alkalien vorhanden sein, und nicht füglich aufser Schwefelarsenik andere Schwefelmetalle gefällt werden können.

Abscheidung von Zinn und Antimon. — Man läfst den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich setzen, giefst die Flüssigkeit so viel wie möglich von demselben ab, schüttelt ihn mit Wasser, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt hat, läfst wiederum den Niederschlag sich setzen, und giefst die klare Flüssigkeit ab, welche man mit der vorher erhaltenen vereinigt, und wäscht aus. Einen kleinen Theil des filtrirten Niederschlags bringt man in ein Reagensglas, befeuchtet ihn mit etwas Ammoniak, setzt darauf Schwefelammonium (von gelblicher Farbe) hinzu und erwärmt. Löst sich die angewandte kleine Menge des Niederschlags vollständig auf, so hat man nicht nöthig, den ganzen Niederschlag mit Schwefelammonium zu behandeln, sondern kann ihn unmittelbar zu der unten angeführten Prüfung auf Zinn und Antimon verwenden, da er nur diese Metalle enthalten kann. Bleibt dagegen ein Theil oder auch die ganze Menge des angewandten Niederschlags in Schwefelammonium ungelöst, so fügt man die übrige Menge des Niederschlags hinzu, und erwärmt das Ganze mit mehr Schwefelammonium, ohne es zum Kochen zu bringen *). Man filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, zu dem eine sehr kleine Menge von Schwefelammonium hinzugefügt worden ist**).

Nachweisung von Zinn und Antimon durch das Löthrohr. — Die filtrirte Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium verdünnt man mit Wasser, übersättigt sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie schwach sauer wird, wodurch die Verbindungen, die aufgelöst sind, gefällt werden, und bringt den Niederschlag auf ein Filtrum. Derselbe enthält aber eingemengten Schwefel, der durch Zersetzung des angewandten Schwefelammoniums, das immer eine höhere

*) Auch wenn durch Schwefelammonium nichts gelöst wird, und daher kein Zinn und Antimon vorhanden ist, so mufs dennoch der ganze Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt werden. Denn wenn in der zu untersuchenden Substanz Quecksilber als Oxydul vorhanden ist, so wird das durch Schwefelwasserstoff gefällte Halbschwefelquecksilber durch gelbes Schwefelammonium in einfach-Schwefelquecksilber verwandelt, und nur dieses kann bei späterer Behandlung mit Salpetersäure leicht von den übrigen Schwefelmetallen getrennt werden.

**) Um zu sehen, ob etwas von dem Niederschlage in Schwefelammonium aufgelöst worden ist, dampft man etwas von der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech oder in einem Platintiegel ab, und glüht. Es bleibt, im Fall sich etwas aufgelöst hatte, ein Rückstand.

Schwefelungsstufe enthält, ausgeschieden ist, und die Farbe des Niederschlags bedeutend lichter macht*). Wenn daher auch das gefällte Schwefelmetall ziemlich rein die Farbe des Schwefelantimons oder des Schwefelzinns hat, so mufs man sich doch nicht verleiten lassen, in demselben nicht beide Metalle aufzusuchen; es kann namentlich der Niederschlag, wenn er auch gelb aussieht, Schwefelantimon enthalten. Eine kleine Menge von diesem Niederschlage, oder von dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlage, im Fall derselbe sich in Schwefelammonium vollständig auflöste, erhitzt man auf Kohle durch die äufsere Flamme des Löthrohrs. Wird die Kohle in weiter Entfernung von der Probe weifs beschlagen, und raucht diese dabei stark, so ist Antimon vorhanden, das bei längerem Blasen durch die innere Flamme ganz verflüchtigt werden kann. Hinterläfst die Probe einen weifsen Rückstand auf der Kohle, so wird dadurch die Gegenwart des Zinns bewiesen; in diesem Falle umgiebt sich die Probe anfangs mit einem dichten Beschlage in der nächsten Nähe der Probe, wodurch dieser Beschlag sich wesentlich von dem des Antimonoxyds unterscheidet; er besteht, wie der weifse Rückstand selbst aus Zinnoxyd, und ist durch eine geringe Verflüchtigung des Schwefelzinns durch die erste Einwirkung der Hitze entstanden, ehe das Schwefelmetall vollständig in Oxyd verwandelt worden war. Das Zinnoxyd kann auf der Stelle der Kohle, wo es sich durch Rösten gebildet hat, am besten durch etwas Cyankalium in der innern Flamme reducirt werden. Das erhaltene Zinn, das man durch Abschlämmen der Kohle in mehreren Kügelchen, auch manchmal als eine einzige Kugel erhält, kann man besonders daran erkennen, dafs es zu einer Phosphorsalz- oder Boraxperle gesetzt, in welcher man etwas Kupferoxyd in der äufseren Flamme aufgelöst hat, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, wenn man das Ganze nur sehr kurze Zeit in der äufsern Flamme behandelt. Mit dieser Probe kann sich ein Geübter begnügen; für einen Ungeübten kann sie aber trügerisch sein.

T r e n n u n g d e s A n t i m o n s v o m Z i n n. — Um sicher zu gehen, verfährt man folgendermaafsen: Der übrige gröfsere Theil des Niederschlags wird mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und dann etwas chlorsaures Kali hinzugefügt. Man erhitzt anfangs gelinde, darauf

*) Aus der Farbe der Niederschläge von gemengten Schwefelmetallen kann man keine sicheren Schlüsse auf die Zusammensetzung derselben ziehen, denn diese Farbe ist in vielen Fällen nicht das optische Mittel von den Farben der Schwefelmetalle im ungemengten Zustand. So nimmt das gelbe Schwefelzinn, welches aus einer Zinnchloridlösung gefällt worden ist, die eine gewisse Menge von Antimonchlorid enthält, nach einiger Zeit eine grüne Farbe an, und enthält eine Zinnchloridlösung Arseniksäure (oder auch arsenichte Säure), so kann zwar die Fällung durch Schwefelwasserstoff anfangs gelb aussehen, wird aber nach einiger Zeit braun.

stärker, bis die Metalle sich gelöst haben, und vielleicht nur etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Die filtrirte klare Flüssigkeit übersättigt man mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat und fügt ein Fünftel vom Volumen der Flüssigkeit an Alkohol hinzu, wodurch alles etwa vorhandene Antimon als antimonsaures Natron gefällt wird*). Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und nach Verjagung des Alkohols durch Erhitzen durch Schwefelwasserstoffwasser gelbes Schwefelzinn gefällt, das durch das Löthrohr geprüft werden mufs**).

Erkennung des Zinnoxyduls. — Um zu sehen, ob das Zinn als Oxydul oder als Oxyd vorhanden ist, mufs man etwas von der Lösung der zu untersuchenden Substanz mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzen und in eine Quecksilberchloridlösung tröpfeln. Ist Zinnoxydul vorhanden, so entsteht zuerst ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür; bringt man mehr hinein, so wird derselbe grau und besteht aus metallischem Quecksilber, das sich durch Erhitzen zu gröfseren Kugeln vereinigt. Eine noch sichere Prüfung auf Zinnoxydul bei sehr kleinen Mengen desselben, ist die, dafs man die Lösung der zu prüfenden Substanz mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt, mit vielem Wasser verdünnt, und dann eine verdünnte Goldchloridlösung hinzufügt. Es entsteht bei Anwesenheit von Zinnoxydul eine rothbraune oder purpurrothe Färbung, aus der sich sehr langsam ein Niederschlag (Goldpurpur) absetzt.

B. Trennung des Quecksilbers, des Silbers, des Bleis, des Wismuths, des Cadmiums und des Kupfers. — Hat sich der durch Schwefelwasserstoffwasser in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag in Schwefelammonium nicht völlig aufgelöst, oder ist durch dieses Reagens gar nichts von dem Niederschlag aufgelöst worden, so können in der Verbindung die Basen von No. 15 bis No. 21, also Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein.

Erkennung des Quecksilbers. — Den ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle behandelt man in einem Reagensglase mit reiner Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2. Ist der Niederschlag

*) Das antimonsaure Natron wird auf Kohle mit etwas Soda gemengt der Prüfung durch das Löthrohr unterworfen. Es wird durch die innere Flamme zu Antimon reducirt, welches beim längeren Erhitzen in der äufsern und innern Flamme die Kohle in weiter Entfernung als Oxyd mit einem weifsen Rauche beschlägt (S. 45).

**) Das Schwefelzinn wird auf Kohle zu Zinnoxyd geröstet, und dieses durch Soda oder besser durch Cyankalium zu Zinn reducirt. Man darf das Schwefelzinn nicht unmittelbar mit Cyankalium behandeln (S. 20).

nur sehr gering, so mufs man ihn mit dem Filtrum in ein Reagensglas bringen; ist er aber nur einigermafsen bedeutend, so ist es besser ihn mit einem Platinblech oder Platinspatel vom Filtrum abzunehmen und in das Reagensglas zu bringen. Man erwärmt zuerst gelinde, später stärker. In der Hitze werden die Schwefelmetalle (mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers) durch die Salpetersäure zersetzt; das Metall oxydirt sich und löst sich auf, und es scheidet sich Schwefel ab, dessen Farbe durch längere Digestion gelb wird.

Bleibt bei dieser Behandlung mit verdünnter Salpetersäure auch nach längerem Erhitzen ein schwarzer Rückstand, so rührt derselbe von Schwefelquecksilber her*), und man überzeugt sich dadurch von der Gegenwart des Quecksilbers, das als Oxydul oder als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein kann**).

Unterscheidung des Quecksilberoxyduls vom Quecksilberoxyd. — In löslichen zusammengesetzten Substanzen erkennt man die Gegenwart des Quecksilberoxyduls durch den weifsen Niederschlag, der in der verdünnten Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure entsteht. Wird der Niederschlag des Quecksilberchlorürs mit Ammoniak übergossen, so wird er schwarz, wodurch er sich von den Niederschlägen des Chlorsilbers, des Chlorbleis und des basischen Chlorwismuths unterscheidet, von denen ersteres sich in Ammoniak löst, die anderen durch dasselbe ihre weifse Farbe nicht verändern. — Wenn andere Oxyde nicht störend einwirken, so kann man die Oxydulverbindungen von den Oxydverbindungen auch durch Kali- oder

*) Aus dem Schwefelquecksilber wird das metallische Quecksilber dargestellt (S. 17), um sich mit Sicherheit von der Gegenwart dieses Metalles zu überzeugen.

**) Ist das Quecksilber als Oxydul vorhanden gewesen, so wird es durch Schwefelwasserstoffwasser als Halbschwefelquecksilber gefällt, das im feuchten frischgefällten Zustande durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt wird, gröfstentheils als schwefelsaures Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleibt, zum Theil aber auch als Oxyd und Oxydul von der Salpetersäure gelöst wird. Es zeigt sich dann kein schwarzer Rückstand, sondern ein weifser. Nur wenn das Halbschwefelquecksilber im getrockneten Zustande mit verdünnter Salpetersäure erhitzt wird, ist der Rückstand schwärzlich, weil durch das Trocknen, auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Halbschwefelquecksilber zum Theil schon in einfach Schwefelquecksilber und in metallisches Quecksilber zerfallen ist. Durch die Behandlung mit gelbem Schwefelammonium wird aber das Halbschwefelquecksilber in einfach Schwefelquecksilber verwandelt, das der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure, wenn dieselbe rein von aller Chlorwasserstoffsäure ist, fast ganz widersteht. Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium wird das Schwefelquecksilber bisweilen in rothes Schwefelquecksilber (Zinnober) verwandelt, welche Umwandlung man indessen nur bemerken kann, wenn aufser Schwefelquecksilber keine anderen Schwefelmetalle vorhanden sind. Der Zinnober widersteht übrigens eben so der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure, und wohl noch mehr, als das schwarze Schwefelquecksilber.

Natronhydrat unterscheiden, wodurch erstere einen schwarzen, letztere einen gelben Niederschlag geben; ammoniakalische Salze dürfen bei diesem Versuch indessen nicht vorhanden sein.

Erkennung des Bleioxyds. — Man scheidet nach der Behandlung der Schwefelmetalle vermittelst Salpetersäure den ungelösten Schwefel (so wie das etwa ungelöste Schwefelquecksilber) durch Filtration ab*), und fügt zur abfiltrirten salpetersauren Lösung zuerst verdünnte Schwefelsäure, wodurch bei Gegenwart von Bleioxyd dasselbe als schwefelsaures Bleioxyd gefällt und erkannt werden kann**).

Erkennung des Silberoxyds. — Zu der vom schwefelsauren Bleioxyd durch Filtriren getrennten Flüssigkeit fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure. Hat man keinen Niederschlag vermittelst verdünnter Schwefelsäure erhalten, so setzt man Chlorwasserstoffsäure unmittelbar hinzu. Erhält man einen weifsen Niederschlag, so ist in der Auflösung Silberoxyd vorhanden gewesen, das als Chlorsilber gefällt und abfiltrirt wird***).

Erkennung des Kupferoxyds. — Zu der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit fügt man Ammoniak im Ueberschufs. Eben so verfährt man, wenn man durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällung erhalten hat. Wird die Flüssigkeit stark blau gefärbt, so war Kupferoxyd in der zu untersuchenden Substanz****).

Erkennung des Wismuthoxyds. — Entsteht ein weifser Niederschlag, so rührt dieser von vorhandenem Wismuthoxyd her, das als basisches Chlorwismuth gefällt wird, welches man abfiltrirt†).

Erkennung des Cadmiumoxyds. — Zu der filtrirten ammoniakalischen Lösung fügt man Kali- oder Natronhydrat. Es fällt dadurch Cadmiumoxyd††).

C. Abscheidung der Oxyde des Nickels, des Kobalts,

*) Der in Salpetersäure ungelöste Rückstand kann etwas schwefelsaures Bleioxyd enthalten, wenn Schwefelblei in den gefällten Schwefelmetallen enthalten war; der gröfsere Theil des Bleis wird aber als Oxyd von der Säure gelöst, wenn dieselbe rein von Chlorwasserstoffsäure gewesen ist.

**) Man behandelt das schwefelsaure Bleioxyd auf Kohle mit Soda (S. 46), um sich von der Gegenwart des Bleis in demselben zu überzeugen.

***) Das Chlorsilber wird wie S. 64 angegeben ist, geprüft.

****) Eine sehr kleine Menge der Verbindung reducirt man auf Kohle mit Hülfe von Soda auf die S. 44 angegebene Weise, und erhält metallisches Kupfer oder eine Kupferlegirung.

†) Man befeuchtet dasselbe auf dem Filtrum mit einem oder einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, und läfst die wenigen durchgelaufenen Tropfen in Wasser fallen; es entsteht dadurch eine milchichte Trübung. — Man behandelt ferner das basische Chlorwismuth auf Kohle ohne oder mit Soda (S. 40 und S. 45).

††) Man reducirt es auf Kohle durch Soda (S. 45).

des Eisens, des Zinks, des Mangans, so wie der Thonerde. — Die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle, welche aus der sauer gemachten Lösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt worden sind, getrennte Flüssigkeit wird eben so behandelt, als wenn in dieser sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag erzeugt worden wäre. War ein Niederschlag entstanden, so mufs man untersuchen, ob in der Lösung noch feuerbeständige Basen enthalten sind*). Ist dies der Fall, so übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, und ohne auf den etwa entstandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, fügt man Schwefelammonium hinzu**). Aus einer entstandenen Fällung kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde schliefsen.

Der erhaltene Niederschlag ist gewöhnlich schwarz; ist er weifs, so kann er nur durch Zinkoxyd oder Thonerde, ist er fleischroth, durch Manganoxydul entstanden sein***). Man filtrirt ihn, und wäscht ihn mit Wasser aus, zu welchem eine sehr geringe Menge von Schwefelammonium hinzugefügt worden ist.

Abscheidung von Nickel und Kobalt. — Man bringt den Niederschlag mit einem Platinspatel oder Platinmesser vom Filtrum in ein Reagensglas, übergiefst ihn mit vielem Wasser, und setzt stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Löst es sich darin gar nicht oder nur zum Theil unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, und bleibt ein schwarzer Rückstand, so war in der zu untersuchenden Substanz Nickeloxyd oder Kobaltoxyd oder diese beiden Oxyde zusammen vorhanden. Löst sich aber der Niederschlag unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auf, so kann man von der Abwesenheit des Nickel- und Kobaltoxyds in der Substanz überzeugt sein.

Wenn man einen schwarzen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslichen Rückstand von Schwefelmetallen erhält, so wird derselbe filtrirt, aber nicht zu lange beim Zutritt der Luft ausgewaschen****). Man prüft eine sehr kleine Menge desselben durch das Löthrohr auf Kobaltoxyd und auf Nickeloxyd (S. 50 und S. 52). Das

*) Man dampft etwas davon auf Platinblech oder im Platintiegel ab, und glüht den Rückstand.

**) Man wendet hierbei ein Schwefelammonium an, das möglichst wenig freien Schwefel enthält, und nur schwach gelblich gefärbt ist.

***) Ist er grau, so kann dies, wie schon früher bemerkt wurde, von einer sehr kleinen unwesentlichen Beimengung von Schwefeleisen, oder von andern schwarzen Schwefelmetallen herrühren.

****) Zum Waschwasser fügt man eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser.

Uebrige wird mit Salpetersäure oder mit Königswasser digerirt, wodurch es sich leicht zersetzen läfst. Nachdem der Schwefel sich abgeschieden hat, wird die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Entsteht dadurch eine blaue Lösung, so ist Nickeloxyd; ist die Lösung rothbraun, so ist Kobaltoxyd vorhanden*).

Trennung des Nickels vom Kobalt. — Um mit Sicherheit zu sehen, ob beide Metalle, oder nur eins in dem in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand der Schwefelmetalle enthalten ist, kann man sich des Löthrohrs bedienen (S. 55). Es gehört indessen eine nicht geringe Uebung in Löthrohrversuchen dazu, um sehr kleine Mengen des einen Metalls, namentlich des Nickels, in gröfseren des andern mit Sicherheit zu erkennen. Mit gröfserer Gewifsheit kann dies auf nassem Wege folgendermaafsen geschehen: die nicht zu verdünnte Lösung der Schwefelmetalle in Salpetersäure oder in Königswasser wird mit Kalihydrat neutralisirt oder etwas übersättigt; man fügt darauf eine concentrirte Lösung von salpetrichtsaurem Kali hinzu und übersättigt mit Essigsäure. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag (von salpetrichtsaurem Kobaltsuperoxyd-Kali), so ist dadurch die Gegenwart von Kobaltoxyd in der gegebenen Substanz bewiesen. Der Niederschlag bildet sich oft in verdünnten Lösungen und in Lösungen, welche wenig Kobaltoxyd enthalten, nicht sogleich; man mufs daher das Ganze längere Zeit stehen lassen, ehe man filtrirt. Man kann die Fällung mit einer Lösung von einem Kalisalze, z. B. von Chlorkalium, oder von schwefelsaurem Kali etwas auswaschen. Erhält man darauf in der filtrirten Lösung einen apfelgrünen Niederschlag durch Kali- oder Natronhydrat, so ergiebt sich daraus die Gegenwart des Nickels in der zu untersuchenden Substanz**).

Abscheidung und Erkennung des Eisenoxyds und der Thonerde. — Zu der Lösung der Schwefelmetalle in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, mag dieselbe nun vollständig***), oder mit Hin-

*) Bei der Fällung des Nickeloxyds vermittelst Schwefelammoniums mufs bemerkt werden, dafs das gefällte Schwefelnickel nicht vollständig unlöslich in einem Ueberschusse von Schwefelammonium ist, besonders wenn dieses von sehr gelber Farbe ist, und dafs dann die überstehende Flüssigkeit etwas schwarz bräunlich gefärbt bleibt. Es findet dies indessen nur statt, wenn das Schwefelnickel allein, nicht aber, wenn es gemeinschaftlich mit andern Schwefelmetallen, auch nicht mit Schwefelkobalt gefällt wird, in welchem Falle es sich vollständig durch Schwefelammonium absondert.

**) Durch diese Methode können, wenn man concentrirte Lösungen anwendet, die kleinsten Mengen von Kobalt im Nickel gefunden werden, und man findet dieselben auf diese Weise fast in jedem Nickeloxyd, das man vom Kobaltoxyd auf eine andere Weise, als die angegebene geschieden hat.

***) Eine geringe Opalisirung der Flüssigkeit rührt von suspendirtem Schwefel her.

terlassung eines schwarzen Rückstandes, der abfiltrirt worden ist, erfolgt sein, setzt man entweder Salpetersäure oder etwas chlorsaures Kali und erwärmt in beiden Fällen. Es geschieht dies, um das etwa in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydiren. Darauf fügt man Ammoniak in einem geringen Ueberschufs hinzu und erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, oder fügt, nachdem man mit Ammoniak die Auflösung beinahe neutralisirt hat, essigsaures Natron hinzu, und kocht. Die schnell zu filtrirende Fällung, die dadurch entsteht, kann Thonerde und Eisenoxyd enthalten. Hat sie eine weifse Farbe, so enthält sie Thonerde; sieht sie braun aus, so enthält sie Eisenoxyd. Den ausgewaschenen Niederschlag mit dem Filtrum übergiefst man mit Chlorwasserstoffsäure (wobei man einen zu grofsen Ueberschufs der Säure zu vermeiden sucht), filtrirt die Lösung, fügt darauf eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat im Uebermaafs hinzu und kocht. Hierdurch wird nur das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde bleibt gelöst, und wird aus der filtrirten Lösung durch Chlorammonium gefällt, wodurch ihre Gegenwart erkannt wird (S. 66).

Unterscheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul. — Das gefundene Eisenoxyd kann als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung zugegen gewesen sein. Um dies mit Sicherheit zu erkennen, giefst man in ein Reagensglas eine Schicht von etwa 2 bis 4 Linien von concentrirter Schwefelsäure, fügt zu derselben einen Tropfen verdünnter Salpetersäure und bringt dann in das Reagensglas etwas von der reinen Lösung der zu untersuchenden Verbindung, so dafs die Flüssigkeiten sich nicht mit einander vermischen. Wird dann die Flüssigkeit schwarz oder schwarzbraun gefärbt, so war das Eisen als Oxydul darin enthalten. Kaliumeisencyanid erzeugt ferner in der Eisenoxydulverbindung einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, während durch dasselbe in einer Eisenoxydlösung keine Fällung, sondern nur eine Bräunung erfolgt (S. 66). Wird eine Lösung von übermangansaurem Kali nicht entfärbt, so ist das Eisen als Oxyd vorhanden. Wird dieselbe entfärbt, so kann Eisenoxydul zugegen sein; die Entfärbung kann indessen auch von andern Oxyden (Zinnoxydul und Antimonoxyd) herrühren.

Erkennung des Mangans. — Wird die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak oder durch Kochen mit essigsaurem Natron entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, nach Hinzufügung von Ammoniak beim Zutritt der Luft braun, und setzt sie nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag ab, so ist Manganoxydul in derselben enthalten*). Man beschleunigt die Ausscheidung des Mangans

*) Eine höchst geringe Menge des braunen Niederschlags schmelzt man vermittelst des Löthrohrs mit Soda auf Platinblech (S. 42).

als Manganoxydhydrat, wenn man darauf noch Kali- oder Natronhydrat im Ueberschufs hinzufügt, und den etwa erhaltenen Niederschlag durch Umrühren (ohne ihn zu erhitzen) mit der Luft in Berührung zu bringen sucht, wodurch er braun wird.

Erkennung des Zinks. — Man filtrirt darauf und fügt zu der filtrirten Lösung Schwefelammonium. Entsteht ein weifser Niederschlag, so wird dadurch die Gegenwart des Zinkoxyds bewiesen, das als Schwefelzink fällt*),

Zweite Methode der Abscheidung der Oxyde des Eisens, des Zinks, des Mangans, so wie die der Thonerde. — Der Gang der Untersuchung von *C* an, kann auf verschiedene Weise verändert werden. Wenn die von dem Niederschlage der durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle getrennte Flüssigkeit durch Ammoniak übersättigt worden ist, und man dann Schwefelammonium hinzugefügt hat, so behandelt man den erhaltenen Niederschlag, wenn er von schwarzer Farbe ist, auf die Weise wie es S. 88 gezeigt worden ist, mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt das etwa ungelöst bleibende Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Die filtrirte Flüssigkeit kann auf folgende Weise behandelt werden. Dieselbe wird, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, in einem Kolben gekocht, alsdann verschliefst man ihn gut durch einen Kork, und läfst ihn erkalten, was man durch Setzen in kaltes Wasser beschleunigen kann. Zu der erkalteten Lösung bringt man kohlensaure Baryterde, die man vorher in einem Mörser mit Wasser zu einer Milch angerieben hat, und zwar so viel, dafs dieselbe nach der Sättigung im Ueberschufs vorhanden ist, worauf man den Kolben sogleich wieder verkorkt. Von den vorhandenen Basen wird nur die Thonerde gefällt. Nach einiger Zeit, nachdem man den Kolben oft umgeschüttelt und das Ungelöste sich gesenkt hat, filtrirt man schnell und schützt während des Filtrirens Trichter und Flüssigkeit möglichst gegen den Zutritt der Luft durch Bedeckung mit Glasplatten und Verkorkung des Kolbens. Nach wenigem Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst man den Rückstand auf dem Filtrum in Chlorwasserstoffsäure auf, fällt die gelöste Baryterde vermittelst verdünnter Schwefelsäure, und überzeugt sich in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Thonerde, indem man dieselbe durch Ammoniak übersättigt.

In der vom ungelösten Rückstand getrennten Flüssigkeit kann man die Gegenwart des Eisens daran erkennen, dafs sie beim Zutritt der Luft mit einem rothbraunen Häutchen von Eisenoxyd sich überzieht.

*) Ist der Niederschlag nicht rein weifs, so mufs durch das Löthrohr die Gegenwart des Zinks in ihm erkannt werden (S. 45).

Man fügt zu der Flüssigkeit etwas Salpetersäure oder statt derselben etwas Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali, erhitzt, übersättigt nach dem vollständigen Erkalten das Ganze wiederum vermittelst einer Milch von kohlensaurer Baryterde, schüttelt oft um, und läfst das Ungelöste sich senken. Der ungelöste Rückstand ist bei Gegenwart von Eisen in der zu untersuchenden Verbindung gelblich oder röthlichbraun gefärbt. Man löst ihn nach dem Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Ammoniak.

In der vom Eisenoxyd getrennten Lösung kann noch Zinkoxyd und Manganoxydul enthalten sein. Man fällt die darin gelöste Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure und übersättigt bei gewöhnlicher Temperatur die filtrirte Lösung durch Kali- oder Natronhydrat. Entsteht dadurch eine weifse Fällung, die auf dem Filtrum der Luft ausgesetzt, braun wird, so ist Manganoxydul vorhanden. In der getrennten Lösung kann das etwa vorhandene Zinkoxyd durch Kochen der Lösung ausgeschieden werden, besonders wenn sie mit hinlänglich vielem Wasser verdünnt ist, oder man fällt das Oxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink.

Dritte Methode der Abscheidung der Thonerde, der Oxyde des Eisens, des Zinks und des Mangans. — Eine zweite Modification des Verfahrens die Flüssigkeit zu untersuchen, welche von dem in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichem Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirt worden ist, ist folgende: Man übersättigt die Lösung, welche die angeführten Oxyde enthalten kann, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschufs von Kali- oder Natronhydrat. Hierdurch werden nur Thonerde und Zinkoxyd gelöst, während Eisenoxydul und Manganoxydul ungelöst bleiben, welche beide sich durch Berührung mit der Luft höher oxydiren, aber auch als höhere Oxyde ungelöst bleiben. Man löst den filtrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, oxydirt in der Lösung das Eisenoxydul durch Salpetersäure oder durch chlorsaures Kali, kocht, um alles Mangan als Chlorür zu erhalten, und trennt das Eisenoxyd vom Manganoxydul durch Ammoniak, indem man bis zur Verjagung des freien Ammoniaks erhitzt. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit findet man das Manganoxydul durch Schwefelammonium. — Um in der alkalischen Flüssigkeit die Thonerde und das Zinkoxyd zu erkennen, kann man zwei Wege einschlagen. Man versetzt entweder dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Chlorammonium, und läfst das Ganze einige Zeit hindurch, etwa eine halbe Stunde, stehen; es wird die Thonerde gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man das Zinkoxyd durch Schwefelammonium. Oder man verdünnt die alkalische Flüssigkeit mit

Wasser, und kocht sie einige Zeit hindurch, während man das durch das Kochen verdampfte Wasser erneuert; es wird durch Kochen nur das Zinkoxyd gefällt, während die Thonerde gelöst bleibt, und aus der vom Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit durch eine Lösung von Chlorammonium niedergeschlagen werden kann.

D. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, welche von dem Niederschlag abfiltrirt wurde, der durch Schwefelammonium entstand, nachdem die sauer gemachte Lösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt worden war. Man untersucht zuerst, ob sie überhaupt noch feuerbeständige Basen enthält, was wiederum durch Abdampfen einer geringen Menge der Flüssigkeit, und Glühen des Abgedampften geschieht. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortzusetzen; zeigt sich aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Magnesia, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Natron und Kali enthalten sein.

Abscheidung und Erkennung von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde. — Ohne das überschüssig hinzugesetzte Schwefelammonium durch eine Säure zu zerstören*), setzt man zur Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs, und läfst das Ganze nur so lange stehen, bis die Fällung sich abgesetzt hat. Man hat hierbei zu sehen, dafs vor dem Hinzufügen des kohlensauren Ammoniaks nur möglichst wenig freies Ammoniak vorhanden sei, weil sonst etwas Magnesia gefällt werden könnte. Der dadurch erzeugte Niederschlag kann Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten **).

*) Ist das in der Lösung enthaltene Schwefelammonium nicht frisch bereitet gewesen, und enthielt es zu vielen Schwefel und unterschweflichtsaures Ammoniak, so kann bei Ungeübten bisweilen eine unvermuthete Abscheidung von Schwefel zu Irrungen Veranlassung geben. In diesem Falle ist es besser, das Schwefelammonium in der Lösung durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure zu zerstören. Man erhitzt darauf so lange bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist und filtrirt.

**) Um die drei alkalischen Erden, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde von der Magnesia und den Alkalien zu trennen, kann man sich statt des kohlensauren Ammoniaks einer wässrigen Lösung von schweflichter Säure bedienen; es mufs vorher aber das etwa vorhandene Schwefelammonium durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zerstört worden sein, wobei man einen Ueberschufs der Säure vermeiden mufs. Man fügt die schweflichte Säure zur Lösung, so dafs dieselbe vorwaltet und Lackmuspapier stark geröthet wird, und übersättigt mit Ammoniak, ohne einen zu grofsen Ueberschufs desselben hinzuzufügen. Es werden dadurch die alkalischen Erden gefällt, während Magnesia und die Alkalien gelöst bleiben, und durch Filtration geschieden werden. Das Gefällte wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung erhitzt, bis alle schweflichte Säure verjagt worden ist. In der chlorwasserstoffsauren Lösung erkennt man die Gegenwart der drei alkalischen Erden nach den im Texte angegebenen Methoden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei Gegenwart von Baryterde das Gefällte gewöhnlich nicht voll-

Nach dem Filtriren löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde. Erfolgt auch nach längerer Zeit keine Trübung, so enthielt der Niederschlag nur Kalkerde. Entsteht indessen durch schwefelsaure Kalkerde eine Fällung, so können in der chlorwasserstoffsauren Lösung alle drei Erden vorhanden sein. Entsteht jene Fällung sogleich, so ist Baryterde vorhanden; entsteht sie erst nach längerer Zeit, so ist auf die Gegenwart von Strontianerde und Abwesenheit von Baryterde, wenigstens von gröfseren Mengen derselben, zu schliefsen. Vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche man zu einem Theile der chlorwasserstoffsauren Lösung setzt, überzeugt man sich bestimmt von der Abwesenheit oder von der Anwesenheit der Baryterde *). — Ist Baryterde vorhanden, so wird die vom Kieselfluorbaryum getrennte Flüssigkeit (nachdem man den Niederschlag nach dem Erwärmen längere Zeit hindurch sich gehörig hat absetzen lassen) oder bei Abwesenheit der Baryterde wird die Flüssigkeit unmittelbar bis zur Trocknifs verdampft, nachdem man vorher Schwefelsäure hinzugesetzt hat; der Ueberschufs der Schwefelsäure mufs ebenfalls so vollständig wie möglich verjagt werden, was durch Abdampfen und schwaches Glühen im Platintiegel geschehen kann. Die trockne Masse wird mit Wasser behandelt, öfters damit umgerührt, und filtrirt. Bekommt man in der filtrirten Flüssigkeit vermittelst oxalsaurer Alkalien eine Fällung, und in einer anderen Menge derselben vermittelst Chlorbaryum ebenfalls (vorausgesetzt, dafs der Ueberschufs der Schwefelsäure von der trocknen Masse gänzlich verjagt worden war, und die filtrirte Flüssigkeit daher auch nicht das Lackmuspapier röthet), so war Kalkerde vorhanden. — Ist bei der Behandlung der schwefelsauren Erden mit Wasser ein fast unlöslicher Rückstand geblieben, so digerirt man denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, wäscht das Ungelöste so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, und löst es in wenig Chlorwasserstoffsäure auf. Entsteht in dieser Lösung durch eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde nach einiger Zeit eine Fällung, so ist Strontianerde vorhanden.

Zweite Methode der Abscheidung und Erkennung der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde. — Um die drei Er-

ständig sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst, sondern mehr oder weniger schwefelsaure Baryterde zurückbleibt, durch geringe Mengen von Schwefelsäure entstanden, die in der Lösung der schweflichten Säure enthalten zu sein pflegen. Sind diese Mengen gering, so bleibt nicht schwefelsaure Strontianerde bei der Lösung in Chlorwasserstoffsäure zurück.

*) Es kann dies auch durch eine Lösung von chromsaurer Strontianerde geschehen, welche einen Niederschlag von chromsaurer Baryterde bei Anwesenheit von Baryterde hervorbringt (S. 67). Bei Anwendung derselben mufs zuvor die chlorwasserstoffsaure Lösung genau mit Ammoniak gesättigt werden.

den, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde sicherer von einander zu unterscheiden, besonders wenn die Versuche ergeben haben, dafs in dem Gemenge Baryterde vorhanden ist, verfährt man folgendermaaßen: Zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der alkalischen Erden setzt man verdünnte Schwefelsäure, und dampft entweder das Ganze bis zur Trocknifs ab und verjagt durch schwaches Glühen den Ueberschufs der hinzugesetzten Schwefelsäure, oder fügt dann Alkohol hinzu, um die schwefelsauren Erden zu fällen; den Niederschlag läfst man absetzen und wäscht ihn mit verdünntem Alkohol durch Decantiren aus. Man übergiefst ihn darauf bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren 12 bis 24 Stunden in Berührung, oder wenn die Untersuchung in kurzer Zeit beendet werden soll, kocht man den Niederschlag mit einer Lösung von zwei Theilen kohlensauren Kalis und einem Theile schwefelsauren Kalis. Das Ungelöste wird ausgewaschen (im erstern Falle mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, im zweiten Falle kann man heifses Wasser dazu anwenden) und zwar so lange, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Das Ungelöste wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen. Entsteht dadurch gar kein Aufbrausen und keine Lösung, so ist nur Baryterde vorhanden; entsteht ein Brausen und eine theilweise Lösung, so können alle drei Erden zugegen sein; erfolgt unter Brausen eine vollständige (oder fast vollständige) Lösung in Chlorwasserstoffsäure, so kann keine Baryterde, sondern nur Strontianerde und Kalkerde vorhanden sein.

Um sich zu überzeugen, ob beide Erden, Strontianerde und Kalkerde, oder nur eine von beiden in der Lösung enthalten ist, ist es nothwendig, die Lösung bis zur Trocknifs im Wasserbade abzudampfen, um die freie Chlorwasserstoffsäure vollständig zu verjagen. Bei nicht ganz sorgfältiger Behandlung ist bisweilen etwas schwefelsaure Strontianerde unzersetzt geblieben, die durch Chlorwasserstoffsäure gelöst wurde; sie ist Ursache, dafs oft die neutralen Chlormetalle sich nicht klar in wenigem Wasser auflösen. Man mufs dann die Lösung filtriren. Die concentrirte wässrige Lösung theilt man in zwei aber nicht gleiche Theile. Den gröfsten Theil der Lösung, ungefähr $\frac{3}{4}$ vom Volum derselben, versetzt man mit einer Lösung von schwefelsaurer Kalkerde, um die Gegenwart der Strontianerde zu erkennen; die Trübung erfolgt erst nach einiger Zeit. Zu dem andern kleineren Theile fügt man eine concentrirte wässrige Lösung von arsenichter Säure und Ammoniak. Erfolgt dann eine Fällung, wenn auch erst nach einiger Zeit, falls man eine bedeutende Menge arsenichter Säure angewandt hat, so ist Kalkerde vorhanden. (Gegenwart von ammoniakalischen Salzen mufs hierbei möglichst vermieden werden.)

Dritte Methode der Abscheidung und Erkennung der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Zu der durch Alkali neutralisirten Lösung der alkalischen Erden fügt man eine wässerige Lösung von schweflichter Säure. Es entsteht dadurch keine Fällung*). Man fügt nun Ammoniak in einem nur sehr geringen Ueberschufs hinzu, wodurch in jedem Falle ein starker Niederschlag entsteht, und darauf von Neuem schweflichte Säure im Ueberschufs. Wird der Niederschlag dadurch bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nicht völlig aufgelöst, so ist Baryterde zugegen; löst sich der Niederschlag in einem Uebermaafse der schweflichten Säure auf, so ist dadurch die Abwesenheit der Baryterde und die Gegenwart der Strontianerde oder Kalkerde oder beider erwiesen. Bei Anwesenheit von Baryterde wird die Lösung vom Nichtgelösten filtrirt, und unter Zusetzen von schweflichter Säure gelinde, nicht bis zum Kochen erhitzt. Entsteht dadurch eine Fällung, so zeigt dieselbe von der Gegenwart der Strontianerde; die Kalkerde wird bei nur gelinder Erhitzung, beim Zusetzen von schweflichter Säure und bei angemessener Verdünnung nicht gefällt, und ihre Gegenwart kann in der filtrirten Lösung durch oxalsaures Kali nachgewiesen werden.

E. Auffindung von Magnesia, Natron und Kali. — Wenn Kalkerde, Strontianerde und Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden sind, so können in der abfiltrirten Flüssigkeit noch Magnesia, Natron und Kali zugegen sein, was auch der Fall sein kann, wenn durch die Lösung des kohlensauren Ammoniaks keine Fällung in der chlorwasserstoffsauren Lösung erfolgt ist. Im erstern Falle mufs man wiederum die Vorsicht nicht versäumen, etwas von der Flüssigkeit, die von den kohlensauren Erden abfiltrirt worden ist, auf feuerbeständige Bestandtheile zu untersuchen. Es ist hierbei zu bemerken, dafs, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit nur Alkalien als Chlormetalle vorhanden sind, man leicht beim Abdampfen nur weniger Tropfen auf Platinblech und nachherigem starken Glühen die Chlormetalle verflüchtigen kann, was nicht der Fall ist, wenn gröfsere Mengen der Flüssigkeit behutsam im Platintiegel verdampft werden, und dann bei aufgelegtem Deckel der abgedampfte Rückstand schwach geglüht wird.

Auffindung der Magnesia. — Um die Gegenwart der Magnesia zu finden, setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit eine Auflö-

*) Nur wenn die angewandte schweflichte Säure eine kleine Menge von Schwefelsäure enthält, wie dies wohl fast immer der Fall ist, entsteht eine geringe Trübung durch schwefelsaure Baryterde, und die Gegenwart der Baryterde kann durch dieses Verhalten schon vorläufig erkannt werden, indem die kleinen Mengen der Schwefelsäure die Strontianerde und die Kalkerde nicht zu fällen im Stande sind.

sung von phosphorsaurem Natron, nachdem man vorher, obgleich sie kohlensaures Ammoniak enthielt, noch freies Ammoniak hinzugefügt hat. Entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, so ist die Gegenwart der Magnesia dadurch bewiesen; neben derselben kann auch noch Kali und Natron zugegen sein.

Auffindung der Alkalien bei Abwesenheit der Magnesia. — Ist keine Fällung entstanden und also keine Magnesia vorhanden, so verdampft man den anderen Theil der Flüssigkeit, zu welchem phosphorsaures Natron nicht gesetzt worden ist, bis zur Trocknifs und glüht den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel gelinde so lange, bis die ammoniakalischen Salze vollständig verflüchtigt worden sind; darauf löst man den gröfsten Theil des geglühten Rückstandes, aber nicht den ganzen, in sehr wenigem Wasser auf, versetzt die Lösung, welche, im Fall sie nicht klar ist, filtrirt wird, mit einer Lösung von Platinchlorid und fügt dann Alkohol hinzu. Entsteht dadurch ein citronengelber Niederschlag, so ist Kali in der Verbindung enthalten. Bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so mufs Natron vorhanden sein, wenn man sich nämlich vorher von der Abwesenheit der Magnesia überzeugt und doch gefunden hat, dafs in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit noch feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind*).

Hat man durch Platinchlorid die Gegenwart des Kali's gefunden, so kann noch neben demselben Natron vorhanden sein. Dies kann man jedoch, selbst bei einer überwiegenden Menge von Kali sehr leicht entdecken, wenn man den kleinen Rest des noch nicht untersuchten geglühten Rückstandes auf feinem Platindraht in einer Gasflamme erhitzt. Wird dann die äufsere Flamme violet gefärbt, so ist nur Kali zugegen; ist sie aber stark gelb gefärbt, so ist entweder Natron allein, oder Natron und Kali zugleich im Rückstand enthalten, was sich dann schon durch Platinchlorid ergiebt.

Auffindung der Alkalien bei Anwesenheit der Magnesia. — Hat man in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron schon einen Niederschlag erhalten, so ist die fernere Untersuchung über die An- oder Abwesenheit der Alkalien etwas schwieriger. Man wendet dann zur Untersuchung den anderen Theil der Lösung an, zu welchem nicht phosphorsaures Natron hinzugesetzt worden ist. Wenn man bestimmt weifs, dafs keine Base in der zu untersuchenden Substanz an Schwe-

*) Die Gegenwart des Natrons findet man noch auf eine unmittelbare Weise durch antimonsaures Kali (S. 68). — Bei nicht zu kleinen Mengen der alkalischen Salze können die beiden Alkalien auch durch Weinsteinsäure von einander unterschieden werden.

felsäure gebunden ist (was im andern Theil der Untersuchung durch Auffindung der Säuren festgestellr wird), und wenn durch die Analyse keine Schwefelsäure, sondern nur Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure hinzugekommen ist, so concentrirt man die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Porcellanschale durch Abdampfen, fügt dann Oxalsäure hinzu, dampft langsam bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel. Die Magnesia ist durch den Einflufs der Oxalsäure zuerst in oxalsaure, dann in kohlensaure Magnesia verwandelt worden, welche durch Glühen auch die Kohlensäure verliert. Die Alkalien sind, wenn sie als salpetersaure in der Lösung enthalten sein sollten, vollständig, sind sie als Chlormetalle vorhanden, nur zum Theil in kohlensaure verwandelt worden. Man filtrirt und wäscht die Magnesia ein wenig mit heifsem Wasser aus. In der filtrirten Flüssigkeit verwandelt man die kohlensauren Alkalien vollständig in Chlormetalle, und untersucht auf die so eben angegebene Weise.

Wenn aber in der Substanz Schwefelsäure vorhanden ist, so mufs man auf andere Weise verfahren, da die schwefelsaure Magnesia fast eben so wenig durch Oxalsäure und durch Rothglühhitze zersetzt wird, wie die schwefelsauren Alkalien. Man dampft in diesem Falle die Flüssigkeit ab, glüht den Rückstand, um alle durch die Untersuchung erzeugten ammoniakalischen Salze zu verjagen, setzt etwas Schwefelsäure hinzu, und verdampft den hinzugesetzten Ueberschufs derselben durch gelindes Glühen. Den Rückstand löst man darauf in Wasser, fügt zur Lösung Barytwasser, bis dasselbe im Ueberschufs vorhanden ist, erwärmt etwas und filtrirt. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak, zu welchem man etwas Ammoniak hinzugefügt hat, erwärmt sehr gelinde, filtrirt, dampft die filtrirte Flüssigkeit nach einem Zusatze von Chlorammonium (um die kohlensauren Alkalien in Chlormetalle zu verwandeln) bis zur Trocknifs, glüht schwach, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen, und prüft den Rückstand, der aus alkalischen Chlormetallen besteht.

Wem im Laboratorium ein kleines Gebläse zur Disposition steht, durch welches ein kleiner Platintiegel zum Weifsglühen gebracht werden kann, der bringe in demselben den Salzrückstand, welcher aus schwefelsaurer Magnesia mit oder ohne schwefelsaure Alkalien bestehen kann, zum Weifsglühen, welches man 10 Minuten unterhalten kann. Durch diese Hitze hat die schwefelsaure Magnesia vollständig ihre Schwefelsäure verloren, während die schwefelsauren Alkalien dadurch nicht verändert worden sind. Am besten wählt man dazu einen kleinen Platintiegel. Nach dem Erkalten behandelt man die geglühte Masse mit heifsem Wasser, durch welches die schwefelsauren Alkalien

sich lösen, während die Magnesia ungelöst zurückbleibt. — In einem kleinen Porcellantiegel kann man durch die Hitze des Gebläses die völlige Zersetzung der schwefelsauren Magnesia weniger gut bewirken; ein Theil derselben bleibt gewöhnlich auch bei längerer Erhitzung unzersetzt und löst sich mit den schwefelsauren Alkalien in Wasser auf. Man kann indessen auch bei einer geringeren Temperatur die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia bewirken, wenn man das Salzpulver mit etwas Holzkohlenpulver gemengt längere Zeit einer Glühhitze unterwirft. Die schwefelsaure Magnesia verliert dann ihre Schwefelsäure, welche als schweflichte Säure entweicht, bei einer starken Rothglühhitze, welche im Porcellantiegel über dem Gebläse, in einem kleinen Platintiegel über einer einfachen Lampe erreicht wird*); die schwefelsauren Alkalien werden dadurch zum Theil in Schwefelmetalle verwandelt. Nach dem Erkalten wird die schwarze Masse mit Wasser behandelt. Ist die filtrirte Lösung farblos, und bringt Chlorwasserstoffsäure darin keinen Geruch von Schwefelwasserstoff hervor, so kann man von der Abwesenheit der Alkalien fast überzeugt sein; man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab; hinterläfst sie keinen oder einen ganz unbedeutenden Rückstand, so sind keine Alkalien vorhanden gewesen. Bei Anwesenheit von Alkalien ist die Flüssigkeit gelblich, und wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt etwas milchicht. Nach dem Filtriren zur Trocknifs abgedampft, bleiben die alkalischen Chlormetalle als Rückstand, den man dann ferner untersucht. In dem ungelösten mit Kohle gemengten Rückstand ist die Magnesia enthalten, welche man aus demselben durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen und in der Lösung durch Reagentien nachweisen kann.

Zweite Methode der Trennung der Magnesia von den Alkalien. — Man kann die Magnesia von den Alkalien noch auf eine andere Weise trennen, welche aber bei qualitativen Untersuchungen nur in seltenen später anzuführenden Fällen, aber dann mit grofsem Vortheil, angewandt wird. Man versetzt die möglichst concentrirte Lösung der Salze mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak (man nimmt dazu das gewöhnliche käufliche Sesquicarbonat), zu welcher man eine sehr starke Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt hat. Man rührt oder schüttelt das Ganze gut um, und läfst es längere Zeit stehen (am besten 24 Stunden hindurch). Die ganze Menge der Magnesia wird dadurch als ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurer Magnesia gefällt, während die Alkalien gelöst bleiben. Wenn die ammoniakalische Lösung aber nicht concentrirt und in grofsem Uebermaafs angewandt wird, so kann leicht

*) Hierdurch kann ein Platintiegel indessen etwas angegriffen werden, weshalb man zu diesen Versuchen einen schadhaften Platintiegel wählt.

Magnesia gelöst bleiben. Der Niederschlag giebt nach dem Glühen reine Magnesia, und aus der Lösung erhält man durch Abdampfen und Glühen die Alkalien. Bei qualitativen Untersuchungen, welche man schnell beendigen will, kann diese Methode nicht angewandt werden. — Man kann indessen von der Gegenwart der Alkalien bei Gegenwart von Magnesia auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure auf eine einfachere Weise sich versichern. Zu einem Theile der Lösung des geglühten Rückstands, welche, wenn sie sehr verdünnt ist, durch Abdampfen concentrirt worden sein muſs, fügt man Platinchlorid, um sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Kalis zu überzeugen*). Einen andern sehr kleinen Theil der Lösung dampft man bis zur Trockniſs ab, und prüft den trocknen Rückstand auf Platindraht in der Gasflamme. Wenn indessen sehr kleine Mengen von Alkalien gemeinschaftlich mit groſsen Mengen von Magnesia vorhanden sind, so ist diese Bestimmung derselben für einen Anfänger mit einer gewissen Unsicherheit verbunden.

Erkennung des Ammoniaks. Bei dem Gange der Untersuchung ist es nicht möglich, sich von der Gegenwart des Ammoniaks in der zu untersuchenden Substanz zu überzeugen. Man übergieſst einen Theil der zu untersuchenden Substanz mit concentrirter Kalioder Natronhydratlösung und erwärmt etwas. Zeigt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und bringt ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab über der Oberfläche gehalten weiſse Nebel hervor, so ist Ammoniak vorhanden.

II. Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

Man erleichtert sich die Auffindung der Säuren wesentlich, wenn man die in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Basen vorher bestimmt. Aus dem was S. 61 angeführt worden ist, ergiebt sich, daſs bei Gegenwart von Metalloxyden viele der S. 60 genannten Säuren nicht zugegen sein können, und daſs nur bei alleiniger Gegenwart von Alkalien alle diese Säuren in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein können.

Auffindung von Kohlensäure und von Schwefel. — Die Untersuchung zur Auffindung der Basen fängt damit an, daſs man die concentrirte Lösung der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure versetzt (S. 82). Hierbei kann man sich durch ein etwa entstehendes Brausen von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels überzeugen. Ist das unter Brausen entweichende Gas geruchlos, so

*) Die Magnesia ist der Abscheidung des Kaliumplatinchlorids nicht hinderlich.

ist nur Kohlensäure vorhanden; hat es aber den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffs, so ist Schwefel als lösliches Schwefelmetall in der Verbindung. Im letzteren Falle kann auch noch Kohlensäure vorhanden sein, deren Gegenwart man indessen bei dem ferneren Gange der Untersuchung findet.

Abscheidung von Schwefelsäure, von Phosphorsäure, von Arseniksäure, von Kohlensäure und von Borsäure*). — Einen Theil der Lösung der Verbindung, die auf Lackmuspapier alkalisch, neutral oder sauer wirken kann, versetzt man mit Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und auch Borsäure zugegen sein**).

Erkennung der Kohlensäure. — Man fügt darauf verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Wird der entstandene Niederschlag vollständig aufgelöst, wenigstens nach dem Zusetzen von Wasser, so ist keine Schwefelsäure in der Verbindung enthalten. Löst er sich unter Brausen auf, und erscheint er nicht wieder, wenn die saure Lösung nach dem Erhitzen mit Ammoniak gesättigt wird, so rührt der durch das Baryterdesalz entstandene Niederschlag wohl nur von Kohlensäure her, auf deren Gegenwart man auch schon früher am Anfang der Untersuchung geleitet werden konnte. Es kann indessen durch das Baryterdesalz auch borsaure Baryterde gefällt worden sein, welche, wegen ihrer Löslichkeit in ammoniakalischen Salzen, aus einer stark sauren Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt werden kann.

Erkennung der Schwefelsäure. — Löst sich der durch Chlorbaryum erzeugte Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure nach dem Zusetzen von etwas Wasser nicht oder nicht vollständig auf, so enthält die Substanz Schwefelsäure***).

Hat man bei der Untersuchung der Substanz Silberoxyd gefunden, so wird zu der Lösung salpetersaure Baryterde und freie Salpetersäure hinzugefügt, um sich von der Gegenwart der Schwefelsäure zu überzeugen.

*) Es ist schon oben S. 61 bemerkt worden, dafs diese Säuren (mit Ausnahme der Schwefelsäure) in löslichen Substanzen enthalten sein können, wenn in diesen als Basen fast nur Alkalien vorhanden sind. Wenn man bei der Untersuchung auf Basen Silberoxyd gefunden hat, so kann dies nur an Schwefelsäure und an Salpetersäure gebunden sein; Quecksilberoxydul ist nur mit Salpetersäure vereinigt in der Lösung der Substanz; ebenso Bleioxyd, doch kann dies auch als Chlorblei gelöst sein.

**) Reagirt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit alkalisch, so ist dies ein Beweis, dafs die Alkalien als Hydrate in der Substanz vorhanden waren. Aber auch bei Gegenwart von alkalischen Schwefelmetallen findet diese alkalische Reaction statt.

***) Man prüft die schwefelsaure Baryterde durch das Löthrohr (S. 46 und S. 55).

Erkennung der Arseniksäure und der Phosphorsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. — Um zu sehen, ob der durch Chlorbaryum hervorgebrachte Niederschlag vollständig oder wegen Anwesenheit von arseniksaurer oder von phosphorsaurer Baryterde nur zum Theil in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, so wird die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Durch einen entstehenden Niederschlag ergiebt sich die nur theilweise Unlöslichkeit des ersten Niederschlags, und zugleich die Anwesenheit von Arseniksäure oder von Phosphorsäure*).

Erkennung der Arseniksäure. — Wenn bei der Auffindung der Basen die Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, so kann man sich schon von der Abwesenheit oder Anwesenheit derselben überzeugt haben (S. 83). Die Anwesenheit eines Metalloxyds kann die Farbe des durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlags nicht füglich undeutlich machen, denn bei Anwesenheit von Arseniksäure können nur Alkalien in Substanzen, die in Wasser löslich sind, enthalten sein**).

Erkennung der Phosphorsäure bei Abwesenheit oder Anwesenheit der Arseniksäure. — Wenn bei Abwesenheit von Arseniksäure die Lösung der Substanz mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag giebt, so ist Phosphorsäure vorhanden***)

Hat man vorher Arseniksäure gefunden, so ist es nöthig diese zu entfernen. Es geschieht dies, wie schon angeführt, durch Schwefelwasserstoff. Da aber die Arseniksäure durch dasselbe sehr langsam in Schwefelarsenik verwandelt wird, so ist anzurathen, in der Lösung der

*) Man mufs bei diesen Versuchen sich statt des Chlorbaryums und der Chlorwasserstoffsäure nicht der salpetersauren Baryterde und der Salpetersäure bedienen. Es werden zwar durch salpetersaure Baryterde die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und die Arseniksäure gefällt; löst man dann aber die Baryterdesalze der beiden letzten Säuren in Salpetersäure auf, so können sie oft, wenn man viel Salpetersäure angewandt hat, durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht wieder gefällt werden, da beide, besonders aber die arseniksaure Baryterde, in salpetersaurem Ammoniak ziemlich löslich sind, und aus der Lösung nicht durch freies Ammoniak und auch nicht durch Erhitzung der Flüssigkeit gefällt werden.

**) Die Gegenwart der Arseniksäure erkennt man ferner in der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd (S. 69) und in der gegebenen Substanz durch Erhitzen mit Cyankalium (S. 17). Ist die Substanz von weifser Farbe, und enthält sie als Säure nur Arseniksäure oder vorzugsweise dieselbe, so wird sie braunroth, wenn sie im gepulverten Zustande mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betröpfelt wird.

***) Bei Gegenwart von Arseniksäure erscheint der Niederschlag braunroth, wenn auch die Menge der Phosphorsäure nicht unbedeutend ist; freilich ist er von lichterer Farbe als die durch reine Arseniksäure erhaltene Fällung. — Wenn die Substanz von weifser Farbe ist, so wird sie bei Gegenwart von Phosphorsäure und bei Abwesenheit von Arseniksäure gelb, wenn sie mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet wird.

Substanz die Arseniksäure in arsenichte Säure vermittelst schweflichter Säure zu verwandeln. Man setzt dieselbe als Lösung in Wasser, oder als schweflichtsaures Alkali hinzu; ist die Flüssigkeit neutral oder alkalisch, so übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt, bis der Geruch nach schweflichter Säure verschwunden ist. — Beim Zusatz von Schwefelwasserstoff scheidet sich das Arsenik sogleich als Schwefelarsenik aus und wird abfiltrirt.

Aus der filtrirten Flüssigkeit verjagt man den gröfsten Theil des gelösten Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen, setzt darauf salpetersaures Silberoxyd hinzu und filtrirt den etwa entstandenen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber ab. Die filtrirte Flüssigkeit neutralisirt man vorsichtig durch Ammoniak. Erscheint ein gelber Niederschlag, so ist Phosphorsäure vorhanden *).

Sicherer erkennt man die Gegenwart der Phosphorsäure, namentlich kleiner Mengen derselben, wenn man die vom Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzufügt. Entsteht ein weifser Niederschlag, so ergiebt sich daraus die Gegenwart der Phosphorsäure.

Erkennung der Borsäure. — Man fügt zu der concentrirten Lösung oder besser zu der trockenen Substanz concentrirte Schwefelsäure und Alkohol. Brennt derselbe nach Anzündung mit grüner Flamme, so wird dadurch die Gegenwart der Borsäure bewiesen **).

Erkennung von Chlor und von Jod. — Man setzt zu einem Theile der Lösung der Substanz Salpetersäure und darauf salpetersaures Silberoxyd. Entsteht dadurch ein beim Schütteln käseartig sich senkender Niederschlag, so ist in der Substanz Chlor, oder Jod oder beide enthalten.

Trennung des Chlors vom Jod. — Der durch Silberoxyd entstandene Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen ***), darauf mit Ammoniak übergossen und damit gut geschüttelt. Löst er sich darin völlig auf, so ist nur Chlor in der Substanz; löst er sich darin nicht vollständig auf, so ist Jod vorhanden, und zwar allein oder gemeinschaftlich mit Chlor. Das Ungelöste wird abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt. Entsteht dadurch ein mehr oder weniger starker Niederschlag, so ist neben Jod Chlor in der Substanz vorhanden; entsteht dadurch nur eine geringe Opalisirung

*) Da es etwas zeitraubend ist, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu neutralisiren, so kann man die schwach ammoniakalisch gemachte Lösung durch Essigsäure schwach übersättigen, wodurch das phosphorsaure Silberoxyd gefällt wird.

**) Man darf nicht unterlassen, die Lösung der Substanz nach Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure durch Curcumapapier auf Borsäure zu prüfen. (S. 69).

***) Da der Niederschlag sich durch Schütteln schnell senkt, so kann das Auswaschen vermittelst Decantirens rasch bewerkstelligt werden.

(wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak) und kein Niederschlag, so ist Jod ohne Chlor in der Substanz enthalten*).

Erkennung des Chlors und Jods, der Arseniksäure und Phosphorsäure, so wie auch der Kohlensäure und des Schwefels. — Wenn eine kleine Menge der Lösung der Substanz mit salpetersaurem Silberoxyd eine Fällung gegeben hat, wenn also Chlor oder Jod in der Lösung enthalten ist, so kann man zur Untersuchung derselben auf Säuren statt eines Baryterdesalzes sich besser des salpetersauren Silberoxyds bedienen. Man fügt zur Lösung der Substanz eine Lösung dieses Salzes im Ueberschufs hinzu, und nach Erzeugung des Niederschlags freie Salpetersäure.

Entsteht hierbei ein Brausen, so zeigt sich hierdurch die Gegenwart der Kohlensäure in der Substanz; ist der entstandene Niederschlag schwarzbraun oder schwarz, und verliert er auch diese Farbe durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nicht, so ist in der zu untersuchenden Substanz ein lösliches Schwefelmetall, dessen Gegenwart indessen schon im Anfange dieses Theils der Untersuchung gefunden wurde (S. 101). Man filtrirt das Ungelöste und wäscht es durch Decantiren aus**). Ist der Rückstand schwarz (durch Gegenwart von Schwefelsilber), so wird er mit Ammoniak übergossen und damit gut geschüttelt. Nach dem Auswaschen des Ungelösten wird die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt; entsteht dadurch ein käseartiger Niederschlag, so ist Chlor vorhanden. Das Ungelöste wird mit Salpetersäure erhitzt, wodurch das Schwefelsilber zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird, das etwa vorhandene Jodsilber aber ungelöst zurückbleibt und durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure als eine Jodverbindung erkannt werden kann (S. 70).

Die Lösung in Salpetersäure wird mit Ammoniak genau gesättigt, wodurch ein gefärbter Niederschlag bei vorhandener Arseniksäure oder Phosphorsäure erzeugt wird. Ist die Fällung citronengelb, so war nur Phosphorsäure, ist sie rothbraun, so war Arseniksäure zugegen; es kann aber neben dieser noch Phosphorsäure zugegen sein, was um so mehr zu vermuthen ist, wenn der Niederschlag keine rein braunrothe Farbe hat. In diesem Falle fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, scheidet das Chlorsilber durch Filtration ab, erhitzt die Flüssigkeit nach dem Zusetzen von schweflichter Säure, scheidet durch Schwefelwasserstoff das Arsenik als Schwefelarsenik ab, fügt schwefelsaure

*) Man prüft die Substanz oder das erhaltene Jodsilber auf Jod vermittelst concentrirter Schwefelsäure (S. 70).

**) Schwefelsilber bleibt in einer Flüssigkeit oft lange suspendirt, setzt sich aber bald ab, wenn irgend ein Salz oder eine freie Säure, wie in diesem Falle Salpetersäure, zugegen ist.

Magnesia so wie Ammoniak hinzu, und überzeugt sich durch einen entstehenden Niederschlag von der Anwesenheit der Phosphorsäure.

Erkennung der Salpetersäure. — Die Gegenwart derselben mufs in einer kleinen Menge der zu untersuchenden Substanz oder in der concentrirten Lösung nach der S. 70 angegebenen Methode erkannt werden. Ist in derselben eine grofse Menge von Chlor enthalten, so kann durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf dieselbe viel Chlorwasserstoffgas entwickelt werden. Man wartet, ohne zu erhitzen, die schäumende Entwickelung desselben ab, und fügt dann erst die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu.

Zusammengesetzte Substanzen, die sich in Wasser entweder gar nicht oder nur theilweise lösen, hingegen in Säuren auflöslich sind und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 60 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Substanzen gehören die, welche S. 71 genannt sind. Nach dieser Anleitung können auch die Legirungen untersucht werden, welche die Metalle der Basen auf S. 60 enthalten. Weil indessen bei der Lösung derselben in Säuren besondere Umstände berücksichtigt werden müssen, so soll in einem besonderen Anhange von ihnen gehandelt werden.

Die zu untersuchende Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil darin auf, so wird die filtrirte Lösung so untersucht, wie es im vorigen Abschnitt S. 82 angegeben worden ist. — Die in Wasser unlösliche Substanz oder den unlöslichen etwas ausgewaschenen Rückstand sucht man in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Die Einwirkung unterstützt man durch Wärme. Bemerkt man, dafs durch Chlorwasserstoffsäure eine im Ueberschufs dieser Säure nicht lösliche Verbindung entsteht, so zeigt dies die Gegenwart des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls und selbst des Bleioxyds an. Da die entstandenen in Chlorwasserstoffsäure nicht löslichen Chlorverbindungen im frisch erzeugten Zustande bei der ferneren Behandlung vermittelst Schwefelwasserstoff fast eben so leicht zersetzt werden, wie die Oxyde dieser Chloride, wenn sie in Salpetersäure gelöst sind, so ist es nicht nöthig, die Substanz in Salpetersäure aufzulösen zu suchen.

Widersteht die Substanz der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure so wie auch der der Salpetersäure, so wendet man Königswasser an.

I. Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

Der Gang der Analyse, um in der chlorwasserstoffsauren Lösung die Basen zu finden, ist zwar in vielen Stücken dem gleich, der S. 82

bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er unterscheidet sich indessen besonders darin wesentlich, dafs bei jener Anleitung es nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und auf eigentliche Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und Borsäure vorhanden sind, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen sind, die Abwesenheit der Erden und Metalloxyde dadurch erwiesen wurde. Denn die Verbindungen, welche sie mit einander bilden, sind in Wasser unlöslich, wenigstens wenn sie keinen grofsen Ueberschufs von Säure enthalten. Aus demselben Grunde war es auch nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen sind.

A. Man setzt zu der sauren Lösung Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs und behandelt darauf den etwa entstandenen und gut ausgewaschenen Niederschlag mit gelblichem Schwefelammonium auf dieselbe Weise wie es S. 83 angegeben worden ist. Auch hier ist es zweckmäfsig, zuerst nur einen kleinen Theil des Niederschlags mit Schwefelammonium zu behandeln, um zu sehen, ob derselbe vollständig, zum Theil, oder gar nicht darin löslich ist. Im ersteren Falle wird die Behandlung des gröfseren Theils des Niederschlags mit Schwefelammonium unterlassen, eine Operation, die im dritten Falle ausgeführt werden mufs, um etwa gefälltes Halbschwefelquecksilber in einfach-Schwefelquecksilber zu verwandeln.

Abscheidung von Arsenik, Antimon und Zinn. — Wenn bei nicht vollständiger Lösung des Niederschlags in Schwefelammonium eine Digestion mit demselben stattgefunden hat, so wird nach dem Filtriren des Ungelösten die Lösung mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Entsteht hierdurch nicht eine weifse milchichte Ausscheidung von Schwefel, sondern eine Fällung eines gefärbten Schwefelmetalls, so kann die Substanz Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd und Arseniksäure enthalten, welche letztere in den in Wasser löslichen Verbindungen nicht enthalten sein konnte, wenn zugleich Metalloxyde darin enthalten waren.

Aus der Farbe des Niederschlags kann man keine Schlüsse auf die Zusammensetzung desselben ziehen (S. 84)*).

Untersuchung der gefällten Schwefelmetalle vermittelst des Löthrohrs. — Nachdem der Niederschlag einige Zeit gestanden und sich etwas abgesetzt hat, wird ein kleiner Theil desselben nach dem Filtriren und Trocknen in einem Kölbchen erhitzt. Sublimirt er sich vollständig, so bestand er nur aus Schwefelarsenik. Ist dies nicht

*) Wenn der Niederschlag eine bräunliche Farbe hat, so kann dies auch bei Abwesenheit von Zinn und Antimon davon herrühren, dafs neben Arsenik sich eine kleine Menge von Schwefelkupfer in Schwefelammonium aufgelöst hat, das unter anderen Umständen sich nicht darin löst.

der Fall, sublimirt sich nichts, oder nur ein Theil, so kann der erhaltene Niederschlag, welcher aus Schwefelarsenik, Schwefelantimon und aus Schwefelzinn bestehen kann, vermittelst des Löthrohrs auf folgende Weise untersucht werden: Eine sehr kleine Menge der Schwefelmetalle legt man auf Kohle, röstet sie durch die äufsere Flamme des Löthrohrs, und erkennt auf die S. 84 angeführte Weise die Gegenwart des etwa vorhandenen Zinns und Antimons. Eine andere kleine Menge der Schwefelmetalle erhitzt man zur Prüfung auf Arsenik, dessen Gegenwart beim ersten Versuch leicht übersehen werden kann, auf Kohle mit Cyankalium, wobei indessen der arsenikalische Geruch nicht gut wahrgenommen werden kann, wenn die Schwefelmetalle mit einer zu grofsen Menge von Schwefel gemengt sind.

Trennung des Zinns, des Antimons und Arseniks von einander. — Um sicher zu gehen, übergiefst man die durch Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und fügt dann chlorsaures Kali hinzu; das Ganze wird anfangs gelinde und dann stärker erhitzt, bis die Metalle sich gelöst haben, und nur etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Die filtrirte Lösung wird mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat übersättigt, und Alkohol (etwa ein Fünftel vom Volumen der Flüssigkeit) hinzugefügt. Bleibt die Lösung klar, so ist kein Antimon vorhanden; bei Gegenwart desselben scheidet sich antimonsaures Natron ab, das abfiltrirt und durch das Löthrohr geprüft wird (S. 45). Die filtrirte Flüssigkeit wird erwärmt, um den Alkohol zu verjagen; man fügt dann etwas Weinsteinsäure hinzu, übersättigt mit Ammoniak, und setzt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, welcher man vorher so viel Chlorammonium zugemischt hatte, dafs durch Ammoniak keine Fällung von Magnesia bewirkt wird. War Arsenik vorhanden, so fällt dadurch arseniksaure Ammoniak-Magnesia, welche beim ruhigen Stehen, und besonders bei Gegenwart von zu vieler Weinsteinsäure, sich langsam absetzt, aber durch starkes Umrühren, oder besser durch Schütteln in einem Reagensglase, sich schneller absondert. Nach einiger Zeit filtrirt man den Niederschlag ab, und prüft ihn durchs Löthrohr oder (nachdem er getrocknet) in einem kleinen Kölbchen vermittelst Cyankaliums auf Arsenik (S. 17). Eine kleine Menge desselben kann man im feuchten oder getrockneten Zustande mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betröpfeln, wodurch sich sogleich rothbraunes arseniksaures Silberoxyd bildet. In der von der arseniksauren Ammoniak-Magnesia filtrirten Flüssigkeit entsteht, nach Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bei Anwesenheit von Zinn durch Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn, den man durch das Löthrohr prüft (S. 46).

Abscheidung des Arseniks vom Antimon und Zinn. — Eine andere Methode, welche aber nicht so sichere Resultate wie die beschriebene giebt, ist folgende: Nachdem man die Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure aus ihrer Lösung in Schwefelammonium gefällt hat, werden dieselben ausgewaschen und darauf mit dem Filtrum mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und damit längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen. Man filtrirt darauf und übersättigt die filtrirte Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch eine Ausscheidung eines Schwefelmetalls von gelber Farbe, so besteht dasselbe aus Schwefelarsenik, aus welchem nach dem Filtriren nach der S. 17 angegebenen Methode das metallische Arsenik abgeschieden werden kann*). — Das durch kohlensaures Ammoniak nicht Gelöste wird mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure und mit chlorsaurem Kali behandelt; und in der filtrirten Lösung das etwa vorhandene Antimon und Zinn nach der S. 85 erörterten Methode nachgewiesen.

Diese Methode indessen steht der vorher angegebenen nach. Wenn die Schwefelmetalle sehr viel gemengten Schwefel enthalten, so kann neben dem Schwefelarsenik etwas Schwefelantimon und Schwefelzinn durch das kohlensaure Ammoniak gelöst werden, und wenn dann sehr kleine Quantitäten von diesen Schwefelmetallen mit sehr vielem Schwefelarsenik gemengt sind, so kann Alles gelöst werden. — Nothwendig ist es aber, dafs die durch Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle vollständig ausgewaschen werden, weil durch noch vorhandenen freien Schwefelwasserstoff und kohlensaures Ammoniak etwas Schwefelammonium entsteht, durch welches oft alles Schwefelantimon und Schwefelzinn gemeinschaftlich mit dem Schwefelarsenik aufgelöst werden kann.

Abscheidung des Arseniks vom Zinn. — Wenn durch die Löthrohrproben sich die Abwesenheit des Antimons ergeben hat, so kann man die gefällten Schwefelverbindungen bei qualitativen Untersuchungen auf die Weise trennen, dafs man sie in einem kleinen Kölbchen bis zum Glühen erhitzt. Das Schwefelarsenik nebst überschüssigem Schwefel sublimirt sich und setzt sich im Halse des Kölbchens an, während das Schwefelzinn als schwarzes Sulfuret zurückbleibt. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals des Kölbchens mit dem Sublimate ab, und um sicher bei der Menge von Schwefel die Gegenwart des Arseniks zu erkennen, behandelt man das Sublimat mit chlorsau-

*) Man mufs bei der Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure etwas vorsichtig sein und verhüten, dafs bei dem durch die fortgehende Kohlensäure bewirkten starken Schäumen die Flüssigkeit übersteigt, wodurch sehr viel von dem Schwefelarsenik, das gewöhnlich auf der Oberfläche schwimmt, verloren gehen kann.

rem Kali und Chlorwasserstoffsäure, und fällt die gebildete Arseniksäure aus der filtrirten Lösung nach Uebersättigung mit Ammoniak durch eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia; die gefällte arseniksaure Ammoniak-Magnesia prüft man wie vorher angegeben. Das Schwefelzinn, das im Bauche des Kölbchens zurückbleibt, ist ganz frei von Arsenik, und kann durch das Löthrohr auf Zinn untersucht werden (S. 46).

Es glückt nicht, das Schwefelarsenik auf die beschriebene Weise rein zu sublimiren, wenn in den Schwefelmetallen Schwefelantimon enthalten ist; das Sublimat enthält immer Schwefelantimon, und der Rückstand noch Schwefelarsenik. Wenn man während des Glühens ins Kölbchen kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak hineinwirft, so glückt es, alles Schwefelarsenik aus den Schwefelmetallen zu sublimiren; das Sublimat enthält aber immer Schwefelantimon.

B. Abscheidung von Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. — Haben sich die durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung der Substanz gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in Schwefelammonium gelöst, so können in denselben die genannten Metalle enthalten sein. Man erkennt dieselben grade eben so, wie es im Vorhergehenden S. 85 unter *B* angegeben ist.

C. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoff entstanden war, wird zuerst darauf untersucht, ob sie überhaupt noch feuerbeständige Substanzen enthält. Ist dies der Fall, so mufs man bei der ferneren Untersuchung wegen möglicher Anwesenheit von Phosphorsäure etwas anders verfahren, wie bei der Untersuchung der Flüssigkeit *C* im vorhergehenden Abschnitte (S. 87). Auch die Anwesenheit der Arseniksäure würde ein ähnliches Verfahren bedingen; dieselbe ist jedoch als Schwefelarsenik schon früher beseitigt worden. Man befreit zuerst einen Theil der sauren von den Schwefelmetallen in *B* abfiltrirten Lösung durch Erhitzen von allem Schwefelwasserstoff, fügt Salpetersäure hinzu oder auch etwas chlorsaures Kali (im Fall man etwa vorhandene Alkalien nicht nachweisen will), und erhitzt wieder, um das etwa vorhandene Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydiren *). Man übersättigt diesen Theil darauf mit Ammoniak.

Entsteht dadurch kein Niederschlag, so ist entweder keine Phosphorsäure zugegen, oder wenn sie zugegen ist, so ist sie von keinem Einflufs auf den Gang der Untersuchung **). Man verfährt dann so,

*) Ist die saure Lösung vollkommen farblos, so enthält sie kein Eisen.

**) Nur wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, oder des Zinks, und keine andere Basen vorhanden sind, entsteht durch Uebersättigung der sauren Lösung mit Ammoniak kein Niederschlag, wenn zugleich Phosphorsäure zugegen ist. Bei der Bestimmung dieser Oxyde ist die Gegenwart der Phosphorsäure von keiner Bedeutung.

wie es bei der Untersuchung löslicher Substanzen von S. 87 an in *C*, *D* und *E* erörtert ist.

Entsteht hingegen durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit durch Ammoniak eine Fällung, so mufs die Untersuchung auf andere Weise ausgeführt werden. Man befreit dann die ganze Menge der Flüssigkeit durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff, und oxydirt das etwa vorhandene Eisenoxydul zu Oxyd.

Die Untersuchung kann nach zwei Methoden ausgeführt werden.

Erste Methode. — Abscheidung der Thonerde und des Eisenoxyds. — Bei dieser Methode mufs man sich zuerst von der Abwesenheit oder von der Anwesenheit des Eisenoxyds in der sauren Lösung überzeugen. Zu diesem Ende prüft man eine sehr kleine Menge der Lösung vermittelst Rhodankaliums, wodurch man bei Anwesenheit von Eisenoxyd eine intensiv blutrothe Färbung erhält; eben so giebt Kaliumeisencyanür in diesem Falle in einem andern Theile der sauren Lösung einen blauen Niederschlag von Berlinerblau *).

Man setzt darauf zur sauren Lösung eine gewisse Menge von Eisenchlorid. Diese Menge richtet sich nach der gröfseren oder geringeren Menge von etwa vorhandener Phosphorsäure. Nach dem Zusetzen des Eisenchlorids nimmt man eine kleine Menge der Flüssigkeit und übersättigt dieselbe mit Ammoniak oder besser mit Kali- oder Natronhydrat. Entsteht dadurch eine rothbraune Fällung von derselben Farbe, als wenn reines Eisenoxyd durch Alkalihydrat gefällt wird, so ist dies ein Beweis, dafs eine hinlängliche Menge von Eisenchlorid hinzugefügt worden war. Ist hingegen die Fällung von mehr fleischrother oder gar von weifslicher Farbe, so mufs mehr von der Eisenchloridlösung hinzugefügt werden.

Man vereinigt darauf die Probe mit der sauren Flüssigkeit, wodurch der in der Probe entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Bleibt die Lösung noch stark sauer, so fügt man so viel kohlensaures Alkali oder Alkalihydrat hinzu, dafs sie nur noch schwach sauer bleibt. Darauf wird essigsaures Natron hinzugesetzt, und gekocht.

*) Rhodankalium bewirkt bei Anwesenheit von Eisenoxyd die charakteristische blutrothe Färbung, auch wenn bedeutende Mengen von anderen Oxyden, wie von den des Nickels, des Kobalts, des Mangans, des Zinks, so wie von Magnesia, Thonerde, alkalischen Erden und Alkalien zugegen sind. Die Lösung kann auch eine bedeutende Menge von freier Chlorwasserstoffsäure enthalten, nur Salpetersäure darf nicht in zu grofser Menge vorhanden sein; durch diese verschwindet die anfangs entstandene blutrothe Färbung nach und nach. In diesem Falle mufs dann viel Rhodankalium wieder hinzugefügt werden, wodurch sie von Neuem hervorgebracht wird. — Auch auf die Erzeugung des Berlinerblaus durch Kaliumeisencyanür hat die gleichzeitige Fällung anderer Niederschläge, welche dieses Reagens in den Lösungen der genannten Oxyde hervorbringt, keinen oder nur einen geringen Einflufs, denn das Berlinerblau hat eine so stark färbende Kraft, dafs die blaue Farbe desselben dadurch wenig beeinträchtigt wird.

Es wird mit dem Eisenoxyd alle etwa vorhandene Thonerde und Phosphorsäure gefällt. Der Niederschlag wird siedend heifs abfiltrirt und mit kochendem Wasser rasch ausgewaschen. Das Waschwasser kann mit der filtrirten Flüssigkeit vereinigt werden. Diese ist ganz frei von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure, wenn man so verfahren hat, wie gezeigt worden *). Hat man aber bei der Probe einen nicht dunkel rothbraunen, sondern einen hell gefärbten Niederschlag erhalten, so kann Phosphorsäure in der filtrirten Flüssigkeit enthalten sein.

Der Niederschlag wird im feuchten Zustande vom Filtrum genommen und mit Kali- oder Natronhydrat gekocht. Die filtrirte Lösung wird mit Chlorammonium versetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so war Thonerde vorhanden **).

Der in Alkalihydrat ungelöste Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, nach Zusatz von Weinsteinsäure mit Ammoniak übersättigt und mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, um durch einen entstehenden Niederschlag die Gegenwart der Phosphorsäure zu beweisen.

Unterscheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul. — Wenn man sich von der Gegenwart des Eisens in der zu untersuchenden Substanz überzeugt hat, so mufs man festzustellen suchen, ob dieselbe Eisenoxydul, oder Oxyd, oder beide Oxydationsstufen enthält. Man löst eine kleine Menge der Substanz in nicht zu concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, vermeidet dabei einen Ueberschufs an Säure, und bringt die Lösung auf die S. 90 erörterte Weise mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, die eine sehr kleine Menge Salpetersäure enthält. Durch die schwarze Färbung, welche die Eisenlösung annimmt, überzeugt man sich von der Gegenwart des Oxyduls. Auch wenn die verdünnte chlorwasserstoffsaure Lösung der Substanz eine Lösung von übermangansaurem Kali entfärbt, so ist Eisenoxydul vorhanden (wenn nicht zugleich Zinnoxydul

*) Läst man den Niederschlag vor dem Filtriren erkalten, so kann sich etwas Thonerde wieder auflösen.

**) Um zu gleicher Zeit die Gegenwart der Phosphorsäure in der Thonerde zu erkennen, übersättigt man das Ganze mit Weinsteinsäure, welche den Niederschlag löst, fügt darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzu, wodurch keine Fällung von Thonerde entsteht, und sodann eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so kann derselbe nur von Phosphorsäure herrühren (wenn etwa vorhandene Arseniksäure schon früher als Schwefelarsenik entfernt worden ist). Bei Gegenwart von zu vielem weinsteinsaurem Ammoniak, oder andern ammoniakalischen Salzen kann der Niederschlag nicht sogleich erscheinen. Man befördert sein Erscheinen sehr durch öfteres Umrühren. Nach dem Auswaschen betröpfelt man den weifsen Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch er sich gelb färben mufs. — Auch wenn durch Chlorammonium kein Niederschlag entstanden ist, also bei Abwesenheit von Thonerde, mufs die Prüfung der alkalischen Flüssigkeit auf Phosphorsäure nicht unterlassen werden.

und Antimonoxyd vorhanden sind). Wird die Lösung nicht entfärbt, so ist das Eisen nur als Oxyd zugegen. Wird die Lösung durch Rhadankalium tief blutroth gefärbt, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Oxyds; entfärbt sie zugleich das übermangansaure Kali, und wirkt auf salpeterhaltige Schwefelsäure, wie oben erwähnt, so enthält die Substanz das Eisen theils als Oxyd, theils als Oxydul.

Abscheidung der Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans. — Die von dem Eisenoxydniederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt und mit Schwefelammonium versetzt. Bei Anwesenheit der genannten Oxyde werden dieselben als Schwefelmetalle ausgeschieden, welche nach der auf S. 88 besprochenen Weise behandelt werden.

Abscheidung der alkalischen Erden. — Man fällt darauf durch kohlensaures Ammoniak die etwa vorhandenen alkalischen Erden, und verfährt dabei so, wie es S. 93 erörtert ist.

Abscheidung der Magnesia. — In der von den etwa vorhandenen gefällten alkalischen Erden getrennten Flüssigkeit findet man die Gegenwart oder die Abwesenheit der Magnesia durch phosphorsaures Natron. (S. 96).

Abscheidung der Alkalien. — Man pflegt gewöhnlich die in Wasser unlöslichen, in Säuren aber löslichen Verbindungen nicht auf Alkalien zu untersuchen, weil diese mit den Säuren, die hier in denselben angenommen werden, nur in Wasser lösliche Verbindungen bilden. Es ist dies indessen nicht ganz richtig, denn nicht nur die phosphorsauren, sondern auch die arseniksauren Alkalien bilden mit den alkalischen Erden und der Magnesia Doppelsalze, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure lösen.

Wenn man daher sich von der Gegenwart der etwa vorhandenen Alkalien überzeugen will, so mufs man das Hinzufügen von Natronsalzen vermeiden.

Nachdem man daher die saure Flüssigkeit mit der hinreichenden Menge von Eisenchlorid versetzt hat, versetzt man dieselbe mit Ammoniak, so dafs sie nur noch schwach sauer bleibt und fügt essigsaures Ammoniak hinzu *). Man erhitzt sodann das Ganze bis zum Kochen, wodurch das Eisenoxyd und die etwa vorhandene Thonerde mit der ganzen Menge der Phosphorsäure gefällt werden. Man verfährt dann, wie so eben beschrieben, und nach Abscheidung der etwa vorhandenen alkalischen Erden durch kohlensaures Ammoniak untersucht man die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit auf Magnesia und auf Alkalien auf die S. 96 angegebene Weise. Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs, wenn die Flüssigkeit abgedampft, und der trockene Rück-

*) Dasselbe bereitet man sich, indem man Essigsäure mit Ammoniak neutralisirt.

stand zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht wird, derselbe beim Glühen wegen Anwesenheit der essigsauren Salze sich schwärzen kann. Man braucht dann nicht so lange zu glühen, bis die Kohle gänzlich verbrannt ist, sondern nur bis zur vollständigen Verjagung der ammoniakalischen Salze, behandelt nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser und trennt die ausgeschiedene Kohle durch Filtriren.

Zweite Methode. — Abscheidung der alkalischen Erden. — Zu einem kleinen Theile der sauren Flüssigkeit fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure. Entsteht dadurch sehr bald ein Niederschlag, so ist Baryterde oder auch Strontianerde vorhanden. Entsteht durch Schwefelsäure ein Niederschlag erst nach Hinzufügung von etwas Alkohol, oder vermehrt sich der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag durch Hinzufügung von Alkohol, so ist Kalkerde, und in letztem Falle Kalkerde neben Baryterde oder Strontianerde vorhanden. Man fügt sodann den kleinen Theil der Lösung mit dem durch Schwefelsäure entstandenen Niederschlag zu der gröfseren Menge der sauren Lösung, fällt durch mehr hinzugefügte verdünnte Schwefelsäure, und wenn es nöthig ist durch Hinzufügung von Alkohol die alkalischen Erden und wäscht dieselben mit Wasser oder mit alkoholhaltigem Wasser aus. Das Waschwasser wird nicht mit der zuerst abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt. Man untersucht darauf die schwefelsauren alkalischen Erden nach den Methoden, die S. 94—96 beschrieben sind.

Abscheidung von Thonerde und Eisenoxyd. — Die abfiltrirte und durch Erhitzen von Alkohol befreite Flüssigkeit ohne das Waschwasser oder der nicht mit Schwefelsäure und Alkohol versetzte Theil der Lösung, falls darin kein Niederschlag entstanden ist, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurer Baryterde versetzt, welche man in hinreichender Menge hinzufügt, so dafs die Flüssigkeit auf Lackmuspapier vollkommen neutral reagirt. Nach einiger Zeit, nachdem man die Flüssigkeit oft umgerührt hat, wird filtrirt, und das Ungelöste mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur ausgewaschen. Um auch in diesem Falle nicht zu grofse Mengen von Flüssigkeit zu erhalten, vereinigt man nicht die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser.

Das Ungelöste*) wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so dafs die Flüssigkeit dadurch nach gelindem Erwärmen sauer bleibt, und darauf wird, ohne den ungelösten Rückstand zu filtriren, verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, um die gelöste Baryterde

*) Selbst bei einem bedeutenden Gehalte an Eisenoxyd hat bei Gegenwart von vieler Phosphorsäure das Ungelöste eine weifse Farbe; die Lösung in Chlorwasserstoffsäure ist aber dann gefärbt.

zu fällen. Nach gelindem Erwärmen und nach Absetzen wird die ungelöste schwefelsaure Baryterde abfiltrirt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit kann zuerst mit etwas kohlensaurem Alkali der Sättigung nahe gebracht werden; nach dem Erwärmen fügt man einen Ueberschuſs von Kali- oder Natronhydrat hinzu, kocht und filtrirt.

Die filtrirte alkalische Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Chlorammonium versetzt. Entsteht dadurch ein voluminöser Niederschlag, so ist Thonerde vorhanden *). — Bleibt bei der Behandlung mit Alkalihydrat ein Rückstand von braunrother Farbe, so ist dadurch die Gegenwart des Eisenoxyds erwiesen **).

Abscheidung der Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans. — Aus der Flüssigkeit, die von der überschüssigen kohlensauren Baryterde, und von dem etwa gefällten Eisenoxyd und der Thonerde abfiltrirt worden ist, wird zuerst die gelöste Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt. Der etwa entstehende Niederschlag kann die Schwefelverbindungen des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans enthalten. Man untersucht ihn auf die Weise, wie es oben S. 88 erörtert ist. Zuerst scheidet man daraus, im Fall er von schwarzer Farbe ist, das Nickel und Kobalt, sodann trennt man durch Kali- oder Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur das Mangan vom Zink ***).

Die Flüssigkeit, welche von den etwa durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen abfiltrirt worden ist, kann Magnesia, aber auch, wiewohl nur in seltenen Fällen, Alkalien enthalten. Man untersucht sie, wie es S. 96 erörtert worden ist.

II. Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

Auffindung der Kohlensäure und des Schwefels. — Entsteht bei der Lösung der Substanz in Chlorwasserstoffsäure ein Brausen, so kann dasselbe von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff herrühren. Man übergieſst zu diesem Versuch einen Theil der Substanz im gepulverten Zustande mit nicht zu concentrirter Chlorwasserstoff-

*) Man muſs darauf die Thonerde auf Phosphorsäure nach der oben S. 111 angegebenen Methode prüfen.

**) Auch das Eisenoxyd muſs man auf Phosphorsäure prüfen. Man löst dasselbe im feuchten Zustande in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt Weinsteinsäure hinzu und verfährt wie bei der Lösung der Thonerde.

***) Wenn man Lösungen von Zinkoxyd und Manganoxydul mit einem Ueberschuſs von Ammoniak versetzt, so wird bei einer groſsen Menge von Zinkoxyd oft nicht Manganoxyd mit brauner Farbe ausgeschieden. Durch Zusetzen von Kali- oder Natronhydrat in hinreichender Menge indessen wird das ausgeschiedene Manganoxydul an der Luft braun.

säure *). Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist nur Kohlensäure in der Verbindung, riecht es aber nach Schwefelwasserstoff, so können, wie schon S. 101 bemerkt ist, Schwefel und Kohlensäure in der Substanz enthalten sein. In diesem Falle untersucht man das entweichende Gas auf Kohlensäure. Man übergiefst zu dem Ende die zu untersuchende gepulverte Substanz mit Chlorwasserstoffsäure in einem Reagensglase, das mit einem Korke verschlossen wird, der mit einem kleinen, zweimal rechtwinklicht gebogenen Entbindungsrohre versehen ist, und leitet das Gas durch Kalkwasser. Entsteht durch das durchströmende Gas ein weifser Niederschlag, der nach dem Absetzen unter Brausen sich in Chlorwasserstoffsäure löst, so ist Kohlensäure in der Verbindung. Es ist hierbei nothwendig, das Kalkwasser gegen den Zutritt der Luft zu schützen.

Statt des Kalkwassers kann man sich zu diesem Versuche einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium bedienen, welche man etwas erwärmt anwendet, weil sie dann die Kohlensäure schnell absorbirt, was bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall ist.

Bei Gegenwart von den S. 72 genannten Superoxyden kann durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt werden, durch dessen Freiwerden die Gegenwart eines Superoxyds erwiesen wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Schwefelmetalls wird dann Schwefelwasserstoff oder Chlor entwickelt, je nachdem das Schwefelmetall oder das Superoxyd in gröfserer Menge vorhanden ist, wobei sich Schwefel ausscheiden kann oder nicht.

Auffindung der Schwefelsäure und des Schwefels. — Man fügt zu der mit Wasser verdünnten Lösung der Substanz in Chlorwasserstoffsäure Chlorbaryum. Entsteht ein weifser Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden **).

Bleibt bei der Behandlung der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher Rückstand, so wird derselbe, nachdem die Lösung abgegossen und er etwas ausgewaschen worden ist, mit Salpetersäure erhitzt. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichung von röthlichen Dämpfen und unter Abscheidung von Schwefel (S. 76), und giebt dann die mit Wasser verdünnte Lösung einen weifsen Niederschlag mit Chlorbaryum, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. — Bleibt auch nach der Behandlung mit Salpetersäure noch ein Rückstand (was der Fall ist, wenn Schwefelquecksilber vorhanden ist), so behandelt man denselben mit Königswasser (S. 86).

*) Die Pulverisirung der Substanz zu diesem Versuche ist nöthig, da mehrere in der Natur vorkommende kohlensaure Verbindungen in ganzen Stücken mit Chlorwasserstoffsäure kein Brausen hervorbringen.

**) Die Schwefelsäure kann in Substanzen, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich sind, nur als ein Bestandtheil basischer Verbindungen vorkommen.

Auffindung des Chlors und Jods. — Ein Theil der unlöslichen Verbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure behandelt. Löst er sich nicht darin auf, so erwärmt man*). Erhält man dann in der mit etwas Wasser verdünnten Lösung einen käsichten Niederschlag mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so ist Chlor oder auch Jod vorhanden. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abgegossen und derselbe etwas abgewaschen. Man behandelt ihn darauf mit Ammoniak auf die S. 103 erörterte Weise, um zu sehen, ob er nur Chlor, oder Jod, oder beide enthält**).

Wenn durch Salpetersäure auch nach dem Erhitzen keine Lösung der Substanz erfolgt***), so mufs dieselbe mit einer concentrirten Lösung von Kali- oder Natronhydrat, oder von kohlensaurem Kali oder Natron erhitzt werden. Die filtrirte Lösung wird nach Uebersättigung durch Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es ist Chlor (oder auch Jod) vorhanden, wenn ein Niederschlag entsteht, den man dann wie vorher vermittelst Ammoniak näher prüfen mufs.

Auffindung der Borsäure. — Einen Theil der zu untersuchenden Substanz übergiefst man mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Alkohol. Brennt dieser, nachdem er angezündet worden ist, mit grüner Flamme, so ist Borsäure vorhanden †).

Auffindung der Salpetersäure. — Wenn man eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz, am besten im gepulverten Zustand, mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur übergiefst, dann sorgsam eine Eisenoxydullösung hinzufügt, so dafs dieselbe sich nicht mit der Säure mengt, und wenn diese nach und nach von der Gränze der beiden Flüssigkeiten an eine schwarze, oder bei sehr kleinen Mengen der angewandten Substanz eine purpurrothe Färbung annimmt, so ist Salpetersäure vorhanden ††). Löst sich die Verbindung in verdünnter Schwefelsäure auf, so wendet man diese Lösung an, und vermischt sie mit einem gleichen Volumen oder etwas mehr von concentrirter Schwefelsäure.

*) Entwickelt sich hierbei wegen Anwesenheit eines leicht zersetzbaren Schwefelmetalls ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so erwärmt man bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

**) Wenn beim Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure die Lösung sich bräunt, oder sogar eine schwarze Fällung von Jod sich bildet und violette Dämpfe sich entwickeln, so kann man schon vor dem Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd von der Gegenwart des Jods überzeugt sein. — In diesem Falle zeigen sich auch beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure violette Dämpfe.

***) Es ist dies der Fall bei der Verbindung des Schwefelquecksilbers mit dem Quecksilberchlorid.

†) Die chorwasserstoffsaure Lösung prüft man ferner vermittelst Curcumapapier (S. 69).

††) Die Salpetersäure ist in Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, nur als ein Bestandtheil basischer Verbindungen enthalten.

Erhält man auf diese Weise kein sicheres Resultat wegen einer zu geringen Menge von Salpetersäure, oder wegen Anwesenheit von reducirenden Substanzen, oder weil die Verbindung der Einwirkung selbst der heifsen concentrirten Schwefelsäure widersteht (wie die Verbindung des Schwefelquecksilbers mit salpetersaurem Quecksilberoxyd), so erhitzt man einen Theil derselben mit Kali- oder Natronhydrat, und mengt die filtrirte alkalische Lösung vorsichtig mit einem gleichen Volumen oder mehr von concentrirter Schwefelsäure, und fügt darauf nach dem völligen Erkalten eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit der oben erwähnten Vorsicht hinzu.

In den unlöslichen Verbindungen, die Salpetersäure enthalten, läst sich dieselbe leichter noch auf die Weise entdecken, dafs man eine kleine Menge derselben in einem Reagensglase entweder für sich erhitzt, oder mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt. Es erfüllen dann die gelbrothen Dämpfe der salpetrichten Säure das Reagensglas (S. 12 u. S. 20) *).

Auffindung der Arseniksäure. — Die Gegenwart oder Abwesenheit derselben ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, dargethan worden**).

Auffindung der Phosphorsäure. — Es ist schon früher erörtert worden, auf welche Weise man sich von der Gegenwart der Phosphorsäure in den Niederschlägen überzeugt, welche in der sauren Lösung durch essigsaures Natron (S. 111) oder durch kohlensaure Baryterde (S. 114) erhalten worden sind. In diesen Niederschlägen ist die ganze Menge der Phosphorsäure der zu untersuchenden Substanz enthalten ***).

*) Auch in der oben erwähnten Verbindung des Schwefelquecksilbers mit salpetersaurem Quecksilberoxyd findet man auf diese Weise die Salpetersäure.

**) Wenn die zu untersuchende Substanz von weifser Farbe ist, so kann man in den meisten Fällen etwa vorhandene Arseniksäure durch Befeuchten der gepulverten Substanz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nachweisen. Es scheinen alle arseniksauren Salze, auch die arseniksaure Magnesia (durch sehr vorsichtiges Glühen der arseniksauren Ammoniak-Magnesia erhalten), das arseniksaure Bleioxyd und die arseniksaure Thonerde unter Bildung von rothbraunem arseniksaurem Silberoxyd zersetzt zu werden.

***) Ist die zu untersuchende Verbindung von weifser Farbe, so kann man sich in sehr vielen Fällen von der Gegenwart der Phosphorsäure wie von der der Arseniksäure überzeugen, indem man die Substanz im gepulverten Zustande mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betröpfelt. Sie wird hierbei durch sich bildendes phosphorsaures Silberoxyd gelb. Sehr leicht kann auf diese Weise die Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit den alkalischen Erden und den Alkalien, so wie in der phosphorsauren (Ammoniak)-Magnesia gefunden werden; auch selbst nicht farblose phosphorsaure Salze, wie z. B. phosphorsaures Kupferoxyd, können sichtlich gelb gefärbt werden. Nur einige phosphorsaure Salze widerstehen merkwürdiger Weise der Zersetzung durch salpetersaures Silberoxyd, wie die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem

Man kann in vielen Fällen auch unmittelbar die in Wasser unlöslichen Substanzen auf Phosphorsäure prüfen, indem man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Substanz Weinsteinsäure und Ammoniak im Ueberschufs hinzufügt. Entsteht dadurch kein Niederschlag, oder löst sich ein etwa entstandener in einem Ueberschufs des Ammoniaks wieder auf, so wird schwefelsaure Magnesia hinzugesetzt. Erzeugt sich dann nach und nach eine Fällung, besonders nach öfterem Umrühren oder Schütteln, so ist dies ein Beweis von der Gegenwart der Phosphorsäure.

In den meisten phosphorsauren Salzen (unlöslichen und löslichen) kann man auf diese Weise die Anwesenheit der Phosphorsäure auffinden, namentlich in den Verbindungen der Phosphorsäure mit Thonerde, mit den Oxyden des Kupfers, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens*), des Cadmiums, des Wismuths, des Zinns (Oxydul und Oxyd), des Silbers**) und des Quecksilbers***). Schwieriger ist diese Auffindung in den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden und dem Bleioxyd; die Lösung derselben in weinsteinsaurem Ammoniak erfordert so viel davon, dafs man bei Anwesenheit dieser Basen diese Prüfung auf Phosphorsäure besser unterläfst. Auch bei Gegenwart von Manganoxydul kann diese Prüfung nicht angewandt werden, weil dabei phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak entsteht, das ähnliche Eigenschaften wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia besitzt, aber durch den Ueberschufs des hinzugesetzten Ammoniaks an der Luft bald braun wird und sich in Manganoxyd verwandelt. Wenn man indessen in der Lösung das Manganoxydul durch Chlorwasser oder durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali in Manganoxyd verwandelt hat, so löst sich dieses mit Hülfe von Weinsteinsäure leicht in Ammoniak auf (bis vielleicht auf etwas Manganoxydul, das der Oxydation entgangen ist), und die Phosphorsäure kann dann sehr gut auf die beschriebene Weise nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von Magnesia braucht selbstverständlich keine schwefelsaure Magnesia hinzugefügt zu werden, wenn nicht die Menge der Phosphorsäure bedeutender ist, als um mit der vorhan-

Bleioxyd, dem Eisenoxyd und der Thonerde. Jedoch wird die phosphorsaure Thonerde (sowohl die in der Natur vorkommende, als auch die künstlich bereitete) im gepulverten Zustande durch Befeuchtung mit salpetersaurem Silberoxyd nach 12 bis 18 Stunden gelb, oder schwach gelb gefärbt.

*) Es ist zweckmäfsig, etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln.

**) Bei Gegenwart von Silberoxyd ist es zweckmäfsig, die Verbindung in Salpetersäure zu lösen.

***) Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid mufs viel Weinsteinsäure und Ammoniak angewandt werden, um eine Lösung zu bewirken. Quecksilberoxydul mufs durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden.

denen Magnesia phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu bilden. — Da die Arseniksäure sich in dieser Hinsicht ähnlich wie die Phosphorsäure verhält, so mufs der etwas ausgewaschene Niederschlag durch Betröpfelung mit salpetersaurem Silberoxyd auf Phosphorsäure geprüft werden.

Zusammengesetzte Verbindungen, die in Wasser und in Säuren ganz oder gröfstentheils unlöslich sind, und deren Bestandtheile sich unter den S. 60 angeführten befinden.

Ist die zu untersuchende Substanz zuerst mit Wasser und darauf mit Säuren behandelt worden, und ist dann ein unlöslicher Rückstand geblieben, so kann dieser besonders nur aus den schon S. 79 erwähnten Substanzen bestehen: aus schwefelsaurer Baryterde, schwefelsaurer Strontianerde, schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Quecksilberoxydul, schwefelsaurem Bleioxyd, so wie aus Chlorsilber, aus Jodsilber und auch aus Chlorblei. Quecksilberchlorür, so wie auch Schwefelquecksilber können nicht füglich zu diesen Verbindungen gezählt werden, da ersteres durch Erhitzen mit nicht zu verdünnter Salpetersäure ganz aufgelöst*) und letzteres durch Königswasser zersetzt wird, und sich ganz oder mit Zurücklassung von einer sehr geringen Menge von Schwefel darin auflöst.

Ganz unlöslich in Wasser und in Säuren sind die meisten der genannten Substanzen nicht. Namentlich können schwefelsaure Kalkerde und Chlorblei schon durch vieles Wasser selbst ohne Zusatz von Säure aufgelöst werden, und die wässrigen und chlorwasserstoffsauren Lösungen dieser Substanzen können dann so behandelt werden, wie es S. 81 und S. 106 erörtert worden ist.

Man betröpfelt zuerst eine sehr kleine Menge der zu untersuchenden Substanz oder des ungelöst gebliebenen Rückstandes in einem kleinen Porzellantiegel mit Schwefelammonium. Wird die Farbe des Pulvers dadurch nicht verändert, so besteht dasselbe wahrscheinlich aus den Verbindungen der alkalischen Erden mit Schwefelsäure; wird es aber dadurch sogleich schwarz, so kann es Chlorsilber, Jodsilber, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Chlorblei enthalten. Im ersteren Falle, wenn die Farbe des Pulvers durch Behandlung mit Schwefelammonium nicht verändert wird, wenn also die Verbindung wohl nur aus den Verbindungen der Schwefelsäure mit den alkalischen Erden besteht, wird die Verbindung auf die S. 95 beschriebene Weise untersucht.

Wird aber ein Theil des Pulvers beim Betröpfeln mit Schwefelammonium geschwärzt, so behandelt man das Ganze bei gewöhnlicher

*) Auch schwefelsaures Quecksilberoxydul kann in Salpetersäure gelöst werden.

Temperatur mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron. Es bleiben durch dieselbe nur schwefelsaure Baryterde, Chlorsilber und Jodsilber unzersetzt, während schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd so wie auch schwefelsaures Quecksilberoxydul vollständig, und Chlorblei theilweise zersetzt werden*). Nach einigen Stunden wird filtrirt und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. In der filtrirten Flüssigkeit kann man sich nach Uebersättigung mit Salpetersäure von der Gegenwart oder Abwesenheit der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure überzeugen. — Der ausgewaschene Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen; der etwa ungelöst bleibende Rückstand wird filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit, die Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd und auch Quecksilberoxyd**) enthalten kann, auf die weiter unten angeführte Weise untersucht. Den ungelösten Rückstand, der aus schwefelsaurer Baryterde, Chlorsilber und Jodsilber bestehen kann, kocht man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, läfst das Ganze sich absetzen, giefst die Flüssigkeit ab, und kocht, wenn die abgegossene Flüssigkeit Schwefelsäure enthält***), den Rückstand mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Kali, eine Operation, die man allenfalls noch einmal wiederholen kann. Man wäscht den Rückstand aus und behandelt ihn mit verdünnter Salpetersäure, welche kohlensaure Baryterde auflöst und Chlorsilber so wie Jodsilber ungelöst zurückläfst. In der filtrirten Flüssigkeit findet man die Gegenwart der Baryterde durch Schwefelsäure und in dem Rückstande die Gegenwart des Silbers, wenn man eine kleine Menge davon mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr reducirt †) (S. 46).

Den gröfsten Theil des Rückstands erhitzt man in einem kleinen Porcellantiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und koh-

*) Wendet man statt des zweifach-kohlensauren Alkalis einfach kohlensaures an, so werden durch dasselbe bei Gegenwart von schwefelsaurem Bleioxyd und von Chlorblei nicht unbedeutende Mengen von Bleioxyd aufgelöst, was bei Anwendung von zweifach kohlenssaurem Alkali nicht der Fall ist.

**) Bei Vorhandensein von schwefelsaurem Quecksilberoxydul in der Substanz ist in der salpetersauren Lösung, wenn die Salpetersäure heifs angewandt worden ist, fast nur Quecksilberoxyd enthalten.

***) Um die Gegenwart der Schwefelsäure zu erkennen, wird die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und Chlorbaryum hinzugefügt.

†) Vom Chlorsilber kann man die schwefelsaure Baryterde durch Ammoniak trennen, welches das Chlorsilber auflöst, worauf aus der ammoniakalischen Lösung dasselbe durch Salpetersäure gefällt werden kann. Indessen ist das Chlorsilber, wenn es getrocknet (besonders aber wenn es geschmolzen) worden ist, schwer in Ammoniak löslich. Eine auch nur annähernde Trennung des Chlorsilbers von der schwefelsauren Baryterde ist daher durch Ammoniak nicht oder sehr schwer zu bewirken, wohl aber wird jedenfalls etwas davon gelöst, so dafs man sich in der ammoniakalischen Lösung von der Gegenwart des Chlorsilbers überzeugen kann.

lensaurem Natron, ohne es bis zum völligen Schmelzen zu bringen, worauf man durch Wasser das reducirte Silber trennt. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man salpetersaures Silberoxyd und übersättigt darauf mit Salpetersäure. Nach Abgiefsen der Flüssigkeit behandelt man das gefällte Silbersalz mit Ammoniak, um zu sehen, ob Chlor- oder Jodsilber, oder beide gemeinschaftlich vorhanden waren.

Die Lösung in verdünnter Salpetersäure, welche, wie schon erwähnt, Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd und Quecksilberoxyd enthalten kann, wird mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt; es werden dadurch Schwefelblei oder auch Schwefelquecksilber gefällt. Man verfährt mit dem Niederschlage, wie es S. 85 gezeigt worden ist. Die von den Schwefelmetallen filtrirte Flüssigkeit, welche nur Strontianerde und Kalkerde enthalten kann, wird abgedampft (zuletzt im Wasserbade) und wie S. 94 und 95 angegeben, untersucht.

Dieser Gang der Untersuchung kann aber nur eingeschlagen werden, wenn dieselbe nicht beschleunigt zu werden braucht. Soll dieselbe aber in kürzerer Zeit beendet werden, so mufs man die zu untersuchende Verbindung mit einer Lösung von kohlensaurem Kali mit einem Zusatz von schwefelsaurem Kali kochen, und verfährt dann so, wie so eben beschrieben. Diese Abänderung des Verfahrens hat indessen den Nachtheil, dafs man sich in diesem Falle nicht von der Gegenwart der Schwefelsäure in der alkalischen Flüssigkeit überzeugen kann. Will man das, so mufs man die zu untersuchende Substanz mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali kochen, darauf das Ganze sich absetzen lassen, die Flüssigkeit abgiefsen, und, wenn die abgegossene Flüssigkeit Schwefelsäure enthält, mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Kali kochen, und diese Operation allenfalls noch einmal wiederholen. Nach dem Auswaschen sind dann alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, das Chlorsilber und Jodsilber ausgenommen, zersetzt worden, und behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich derselbe bis auf das Chlorsilber und Jodsilber auf. In der salpetersauren Lösung hat man aufser den oben genannten Oxyden noch die Gegenwart der Baryterde zu berücksichtigen.

Aufser den oben genannten Verbindungen können mehrere schwach basische Oxyde, wie Thonerde und Eisenoxyd, so wie auch Zinnoxyd, der Einwirkung der verdünnten Säuren widerstehen, wenn sie vorher einer starken Glühhitze ausgesetzt gewesen sind. Sie sind deshalb hier zu berücksichtigen.

Durch Betröpfeln mit Schwefelammonium werden dieselben nicht in Schwefelmetalle verwandelt. Geglühte Thonerde und Eisenoxyd lassen sich durch Erhitzen mit einem Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser lösen. Geglühtes Zinnoxyd

wird dadurch nicht gelöst. Man schmelzt das Ungelöste mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, wie später gezeigt wird.

Zersetzung der unlöslichen Substanzen vermittelst Schmelzens mit kohlensaurem Alkali.

Die Analyse der in Wasser unlöslichen Substanzen, sie mögen sich in Säuren lösen oder nicht, kann in einigen Fällen sehr erleichtert werden, wenn man die unlösliche Substanz mit ungefähr dem sechsfachen Gewichte einer Mengung von gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali in einem kleinen Porcellantiegel kurze Zeit hindurch, etwa zehn Minuten, bei gelinder Hitze schmelzt *). Diese Methode ist besonders anzurathen, wenn die Verbindung organische Substanzen enthält, die durch das salpetersaure Kali zerstört werden (S. 7). Die Glasur des Porcellantiegels wird dabei fast gar nicht angegriffen, wenn man die Temperatur beim Schmelzen nicht unnöthiger Weise zu hoch steigert.

Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und wenn sich Alles in demselben gehörig zertheilt hat, trennt man die Auflösung vom Ungelösten durch Filtration. Bei dieser Methode hat man den Vortheil, die Säuren getrennt von den Basen in der Lösung zu erhalten. Das Ungelöste besteht aus den Basen, von denen die alkalischen Erden an Kohlensäure gebunden sind, oder, wie auch die Magnesia, an Phosphorsäure, da die Verbindungen derselben mit den alkalischen Erden und der Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali nicht vollständig zersetzt werden. Enthält die Substanz Silber, so ist dasselbe als Metall im Rückstande.

Bestimmung der Säuren. — Die wässrige Lösung enthält die Säuren, welche in der zu untersuchenden Substanz enthalten waren, an Alkali gebunden, namentlich Chlor, Jod, Borsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure; ferner Schwefelsäure, auch wenn Verbindungen davon vorhanden sind, die selbst in Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind, wie die Verbindungen mit den alkalischen Erden und dem Bleioxyd **). Es kann ferner auch Thonerde in der Lösung enthalten sein, wenn diese in der zu untersuchenden Substanz enthalten war. Die

*) Bei Gegenwart von Schwefelmetallen, von deren Anwesenheit man sich vorläufig durch das Löthrohr überzeugt haben kann (S. 22 und S. 47), nimmt man, um die zu heftige Einwirknng zu mildern, zu dem Gemenge mehr kohlensaures Natron, wodurch indessen das Gemenge weniger leicht schmelzbar wird, und die Glasur des Tiegels angegriffen werden kann.

**) Es ist hierbei zu bemerken, dafs die schwefelsaure Baryterde nicht vollständig zersetzt wird, wenn nicht eine gröfsere Menge von kohlensaurem Alkali angewandt wird.

Lösung enthält ferner noch das überschüssige kohlensaure Alkali und das salpetersaure, von welchem ein grofser Theil in salpetrichtsaures verwandelt worden ist.

Die Lösung wird mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit Ammoniak versetzt, um die etwa vorhandene Thonerde zu fällen*), und dann so behandelt, wie es S. 104 erörtert worden ist. Die Gegenwart der Salpetersäure und der Kohlensäure kann bei diesem Gange der Untersuchung nicht gefunden werden.

Bestimmung der Basen. — Das Ungelöste wird vom Filtrum gespült und in Chlorwasserstoffsäure gelöst, oder in Salpetersäure, wenn man bei einer kleinen Probe gefunden hat, dafs es nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Die Lösung wird, wenn man von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt ist, so untersucht wie es oben S. 82 bis 97 erörtert worden **). Enthält die Substanz neben Phosphorsäure alkalische Erden oder Magnesia, so befolgt man den S. 106 beschriebenen Gang.

Diese Methode der Untersuchung ist also besonders dann anzuwenden, wenn neben vorhandener Phosphorsäure nicht zugleich alkalische Erden und Magnesia zugegen sind.

Zersetzung der unlöslichen Substanzen vermittelst Schmelzens mit Schwefelnatrium.

Bei der Untersuchung mehrerer unlöslicher Substanzen, besonders solcher, die Metalloxyde, namentlich electronegative und keine alkalische Erden, Magnesia und Thonerde enthalten, kann folgender Weg mit grofsem Vortheil eingeschlagen werden:

Man mengt die zu untersuchende Substanz im fein geriebenen Zustande mit dem sechsfachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Theilen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefel, und schmelzt das Gemenge in einem Porcellantiegel bei Rothglühhitze. Die Glasur des Porcellans wird von dem sich erzeugenden Schwefelnatrium nicht angegriffen. Die geschmolzene und erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und das Aufgelöste vom Ungelösten, das in den meisten Fällen von schwarzer Farbe ist, abfiltrirt. Das Waschwasser wird in

*) Die Thonerde wird ferner auf einen Gehalt an Phosphorsäure geprüft (S. 111). Sie kann auch Arseniksäure enthalten, die auf eine ähnliche Weise wie die Phosphorsäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden kann. Man mufs dann das Magnesiasalz vermittelst Cyankaliums auf Arsenik prüfen (S. 17). Dafs es Arseniksäure enthält, ersieht man schneller auch durch Befeuchten mit salpetersaurem Silberoxyd (S. 117).

**) War in der zu untersuchenden Substanz Quecksilber, so ist dasselbe aus seinen Verbindungen geschieden und verflüchtigt worden.

einem andern Becherglase gesammelt als die Lösung, da es oft trübe durchs Filtrum geht*). Man setzt daher das Auswaschen nicht zu lange fort, und wendet nur die Auflösung zur Untersuchung an.

In der Auflösung befinden sich von den etwa vorhandenen Bestandtheilen der Substanz die Phosphorsäure, die Borsäure, die Schwefelsäure, ferner das Chlor und das Jod, so wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon und Schwefelzinn mit Schwefelnatrium verbunden. Unaufgelöst bleiben die Schwefelverbindungen des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis, des Cadmiums, des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans. Es kann auch mehr oder weniger Schwefelquecksilber im Ungelösten enthalten sein, wenn das Schmelzen der Substanz nicht sehr lange fortgesetzt worden ist. — War Thonerde vorhanden, so ist ein geringer Theil derselben in der Auflösung enthalten, der gröfste Theil aber befindet sich in dem ungelösten Rückstand, und ist dann wie für sich geglühte Thonerde schwer in Chlorwasserstoffsäure und nur durch Erhitzen mit Schwefelsäure leicht löslich (S. 121). Sind Magnesia und alkalische Erden zugegen, so sind sie in dem unlöslichen Rückstande enthalten (die Baryterde, wenn sie als kohlensaure vorhanden war, ist in schwefelsaure Baryterde verwandelt worden). Wenn dieselben in der zu untersuchenden Substanz an Phosphorsäure gebunden waren, so sind sie durch das Schmelzen mit dem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel gar nicht oder nur wenig zersetzt worden. Sind aber diese Erden mit Arseniksäure verbunden gewesen, so erfolgt eine vollständige Zersetzung. Das Arsenik ist ganz als Schwefelarsenik in der Lösung, und im unlöslichen Rückstande befinden sich kohlensaure Kalkerde und Strontianerde, Magnesia und schwefelsaure Baryterde. (Die kohlensaure Magnesia verliert durch die Hitze des Schmelzens die Kohlensäure.)

Man sieht hieraus, dafs diese Methode der Untersuchung vortheilhaft ist, wenn als Basen nur sogenannte eigentliche Metalloxyde oder die Basen von No. 9 bis 24 (S. 60) und nicht Erden in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind. In jenem Falle aber ist dieser Weg der Untersuchung immer anzurathen, weil die Trennung der sogenannten Sulfide von den Sulfureten oder den basischen Schwefelmetallen bei weitem sicherer und vollständiger durch Schmelzen mit Schwefelnatrium, als durch Behandlung mit Schwefelammonium bewirkt wird.

*) Es ist dies besonders der Fall, wenn Schwefeleisen sich gebildet hat, in welchem Falle das Auswaschen mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium, zu welcher man eine sehr geringe Menge von Schwefelammonium hinzugefügt hat, fortgesetzt werden kann.

Die Untersuchung zerfällt nun in die der Auflösung und in die des unlöslichen Rückstandes.

Untersuchung der Auflösung. — Man übersättigt dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure, was wegen des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs mit einiger Vorsicht geschehen mufs. Es ist anzurathen, nicht mit einem Male ein Uebermaafs von Schwefelsäure zur Auflösung zu setzen, sondern nur so viel, dafs die Flüssigkeit noch etwas alkalisch bleibt, das Ganze dann längere Zeit an einem etwas erwärmten Orte stehen zu lassen, und darauf nach dem Erkalten einen kleinen Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure hinzuzufügen *). Es werden durch die Schwefelsäure neben einer bedeutenden Menge von Schwefel die Schwefelverbindungen des Arseniks, des Antimons und des Zinns gefällt, so wie auch eine sehr kleine Menge von Schwefelkupfer, wenn viel Arsenik vorhanden ist. Aufgelöst bleiben die Säuren der zu untersuchenden Verbindung.

In der Auflösung, nachdem sie von allem Schwefelwasserstoff befreit worden ist, erkennt man leicht die Phosphorsäure nach Uebersättigung der Flüssigkeit durch Ammoniak durch die Lösung eines Gemisches von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium.

Die Gegenwart der Borsäure findet man durch Curcumapapier, und nachdem man einen Theil durch Abdampfen concentrirt, mit Alkohol vermischt und das Ganze angezündet hat, durch die grüne Flamme.

Die Gegenwart des Chlors und des Jods kann man vermittelst salpetersauren Silberoxyds auffinden; die Lösung mufs aber vorher auf das sorgfältigste von allem Schwefelwasserstoff durch längeres Erhitzen oder besser durch Zusetzen von etwas salpetrichtsaurem Alkali befreit werden.

Schwefelsäure, wenn dieselbe auch in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein sollte, kann bei dieser Untersuchung schon deshalb nicht erkannt werden, weil sich bei der Einwirkung des Schwefels auf kohlensaures Natron Schwefelsäure bildet. Eben so wenig kann die Gegenwart des Schwefels erwiesen werden, wenn derselbe als ein Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Auch die Gegenwart der Kohlensäure und der Salpetersäure, von denen die erstere mit der Kohlensäure des kohlensauren Natrons ausgeschieden wird, und letztere sich durch die Einwirkung des Schwefels ganz zersetzt, kann bei diesem Gange der Untersuchung nicht gefunden werden.

Die aus der Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällten Schwefelmetalle werden so behandelt, wie die Schwefelmetalle, welche

*) Diese Vorsicht ist nothwendig, damit sich möglichst wenig von dem ölartigen Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel bildet.

nach den oben S. 83 und S. 107 gegebenen Anleitungen aus ihrer Lösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällt sind. Sie können bisweilen eine höchst geringe Menge von Schwefelkupfer enthalten, von welchem etwas durch grofse Mengen von Schwefelnatrium bei Gegenwart von Schwefelarsenik gelöst werden kann. Schwefelquecksilber ist in ihnen nicht enthalten.

Untersuchung des in der Schwefelnatriumlösung unlöslichen Rückstandes. — Derselbe kann, wie schon oben angeführt worden, Schwefelquecksilber enthalten, wenn das Schmelzen der Substanz mit kohlensaurem Natron und Schwefel nicht lange fortgesetzt worden ist. Hat man dasselbe länger als eine halbe Stunde währen lassen, so kann alles Schwefelquecksilber, wenn dasselbe auch in bedeutender Menge vorhanden war, sich verflüchtigt haben.. Jedenfalls erhält man auch bei kürzerem Schmelzen nie die ganze Menge des Quecksilbers, das in der Substanz enthalten war, als Schwefelmetall.

Man erhitzt den Rückstand mit Salpetersäure, wodurch die Schwefelmetalle, mit Ausnahme des etwa vorhandenen Schwefelquecksilbers, zersetzt werden. Auch die Erden, bis auf die schwefelsaure Baryterde, werden dadurch gelöst. Die Thonerde wird, wie schon oben bemerkt wurde, am besten durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelöst (S. 121).

Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs behandelt, oder Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe geleitet. Es fallen dadurch die Schwefelverbindungen des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis und des Cadmiums, welche nach der S. 85 gegebenen Anleitung erkannt werden.

Die von den Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit wird, da sie aufser den Basen noch Phosphorsäure enthalten kann, nach den S. 110 und S. 113 angegebenen Methoden behandelt.

Bei der Behandlung des unlöslichen Rückstands mit Salpetersäure können aufser Schwefel und Schwefelquecksilber noch schwefelsaure Baryterde und auch schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben. Nach dem Auswaschen prüft man, wenn die schwarze Farbe des Rückstands dazu Veranlassung giebt, einen kleinen Theil desselben. Man mengt ihn nach dem Trocknen mit etwas kohlensaurem Natron oder mit Cyankalium und weist auf die S. 17 angegebene Weise das Quecksilber darin nach. — Man verjagt darauf durch Glühen in einem Porcellantiegel den Schwefel und das Schwefelquecksilber. Der Rückstand wird auf schwefelsaure Baryterde und schwefelsaures Bleioxyd untersucht.

Metall-Legirungen.

Sind die Metalle der S. 60 genannten Oxyde *) mit einander zu Legirungen verbunden, so kann man bei der Analyse derselben nach ihrer Lösung in Säuren zwar denselben Gang befolgen, der bei den in Wasser unlöslichen, in Säuren aber löslichen Substanzen S. 195 erörtert worden ist; man gelangt indessen, wenn man eine etwas abweichende Untersuchung wählt, etwas leichter zum Ziele. Auch finden bei der Lösung der Legirung in Säuren Erscheinungen statt, die einem Anfänger unerwartet erscheinen und deshalb näher erörtert werden müssen.

Nachdem man durch Löthrorversuche vorläufig die Gegenwart von den Metallen gefunden hat, die leicht durch dasselbe zu entdeken sind **) wird die Legirung mit Salpetersäure von mäfsiger Stärke behandelt ***). Die Säure mufs frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Man erhitzt in einem Kolben so lange, bis keine Einwirkung bei einem neuen Zusetzen von Säure mehr wahrzunehmen, oder bis eine gänzliche Lösung erfolgt ist †).

Ist die Lösung in Salpetersäure nicht vollständig erfolgt, so besteht der Rückstand entweder aus Gold oder einer Legirung desselben mit Silber, die von Salpetersäure nicht weiter angegriffen wird ††), oder aus Oxyden, welche in Salpetersäure nicht löslich sind. Diese letzte-

*) Aufser den S. 60 genannten Metallen soll hier bei den Metalllegirungen noch das Gold berücksichtigt werden.

**) Es ist hierbei zu bemerken, dafs wenn man etwas von der Legirung auf Kohle oxydirt hat, und darauf durch Soda oder durch Cyankalium wiederum reducirt, kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden kann, wenn kleine Mengen von Arsenik mit bedeutenden Mengen von Eisen, von Kobalt, von Nickel oder von andern Metallen vorhanden sind. Es ist besonders auch zu berücksichtigen, dafs man bei der ferneren Untersuchung die einzelnen Metalloxyde nicht auf einen kleinen Gehalt an Arseniksäure auf die Weise prüfen kann, dafs man sie in einem Glaskölbchen mit Cyankalium schmelzt. (S. 18.)

***) Ist die Legirung spröde, so wendet man sie als grobes Pulver an; läfst sie sich nicht pulvern, so mufs man sie in gröfseren Stücken anwenden.

†) Es kann auch Aluminium ungelöst zurückbleiben, da dasselbe in Salpetersäure nicht löslich ist. Wenn man dann die Legirung mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, so löst sich das Aluminium darin unter Wasserstoffgasentwickelung auf; aus der Lösung wird dann durch Chlorammonium Thonerde gefällt.

††) Wenn man einen Theil der Legirung mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so kann bei gewöhnlicher Temperatur oder bei längerem Erhitzen eine Entwicklung von Wasserstoffgas und eine vollständige oder theilweise Lösung erfolgen, wenn die Legirung aus Aluminium, Mangan, Eisen und Zink, auch aus Nikkel und Kobalt und selbst auch aus Cadmium und Zinn besteht, oder wenn diese Metalle darin enthalten sind. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs mehrere dieser Metalle, wenn sie mit gröfseren Mengen von anderen verbunden sind, welche für sich in Chlorwasserstoffsäure auch durch längeres Erhitzen (beim Ausschlufs der Luft) nicht angegriffen werden, ihre Löslichkeit in der genannten Säure gänzlich verlieren. So kann man vermittelst Chlorwasserstoffsäure in dem Tomback

ren sind Zinnoxyd und Antimonoxyd; aber es kann auch bei Anwesenheit von Arsenik in der Legirung eine sehr bedeutende Menge von arsenichter Säure ungelöst bleiben, da dieselbe in Salpetersäure weniger als in Wasser auflöslich ist, und besonders beim Erkalten sich absetzt.

Besteht der Rückstand nur aus diesen Oxyden, so wird er abfiltrirt, ausgewaschen und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin er sich durch Kochen und durch nachherige Verdünnung mit etwas Wasser auflösen mufs. Man untersucht die Lösung auf Zinn, Antimon und Arsenik auf die Weise wie es S. 83 und S. 107 angegeben worden ist*).

Zu der von den weifsen Oxyden filtrirten Flüssigkeit, oder zu der Lösung selbst, wenn sich keine weifsen Oxyde ausgeschieden haben, fügt man verdünnte Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Bleioxyd erfolgt dann eine Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd. Wenn die Legirung bei ihrer Behandlung mit einer hinreichenden Menge von Salpetersäure auch lange und anhaltend erhitzt worden ist, so ist gewöhnlich nur ein Theil des etwa vorhandenen Quecksilbers in der Legirung in Oxyd verwandelt worden, ein anderer ist als Oxydul in der Lösung. Neben dem Bleioxyd kann daher durch Schwefelsäure auch Quecksilberoxydul gefällt werden. Man befeuchtet daher einen Theil des Niederschlags mit Ammoniak; bleibt er weifs, so enthält das schwefelsaure Bleioxyd nicht schwefelsaures Quecksilberoxydul, was der Fall ist, wenn es dadurch geschwärzt wird. In diesem Falle erkennt man im Niederschlage das Quecksilber auf die S. 17, und das Bleioxyd auf die S. 46 angegebene Weise.

Zu der von dem etwa gefällten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure. Es fällt dadurch das

und dem Messing das Zink vom Kupfer nicht trennen. Sind hingegen die in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwicklung löslichen Metalle in überwiegender Menge mit geringeren Mengen von andern Metallen verbunden, welche sich in dieser nicht lösen, so kann durch diese Säure eine Trennung dieser Metalle von jenen bewerkstelligt werden. So löst z. B. aus einer Legirung von Zink und Kupfer, welche mehr Zink als das Messing enthält, Chlorwasserstoffsäure das Zink unter Zurücklassung des Kupfers auf.

*) In den Fällen, wenn man sich durch vorläufige Löthrohrversuche von der Anwesenheit von Zinn, Antimon oder Arsenik überzeugt hat, ist es zweckmäfsiger, die Legirung mit dem sechsfachen Gewicht des Gemenges von kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen (S. 123). Es werden auf diese Weise die genannten Metalle weit vollständiger von andern getrennt, als durch die Behandlung mit Salpetersäure. Man mufs indessen die Legirung im fein zertheilten Zustande anwenden. Es ist nicht grade nothwendig, sie in ein ganz feines Pulver zu verwandeln; von einer Legirung, die nicht spröde ist und sich nicht pulvern läfst, wendet man feine Feilspähne an. Grobe Stücke der Legirung aber werden nicht vollständig durch Schmelzen mit Schwefelnatrium zersetzt. Nach dem Schmelzen behandelt man die erkaltete Masse wie früher angegeben ist (S. 123).

etwa in der Lösung vorhandene Silberoxyd als Chlorsilber. Man läfst den Niederschlag sich absetzen, und nachdem man die Flüssigkeit abgegossen und die Fällung durch Decantiren ausgewaschen hat, behandelt man dieselbe mit Ammoniak, in welcher sie sich vollständig auflöst, wenn sie rein ist. War etwa vorhandenes Quecksilber vorher nicht vollständig in Oxyd verwandelt worden, und ist neben Chlorsilber auch Quecksilberchlorür gefällt worden, so bleibt ein schwarzgrauer Rückstand ungelöst.

Man fügt darauf zu der Flüssigkeit, die von dem etwa gefällten Chlorsilber abfiltrirt worden ist, Schwefelwasserstoffwasser oder leitet Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Es werden dadurch die Schwefelverbindungen des Cadmiums, des Wismuths, des Kupfers und des Quecksilbers gefällt. Man behandelt sie, wie es S. 85 erörtert ist. Wenn die Legirung unmittelbar mit Salpetersäure behandelt worden ist, so können in dem Schwefelniederschlag auch noch Arsenik so wie sehr kleine Mengen von Antimon enthalten sein, welche man durch Behandlung mit Schwefelammonium wegbringen kann (S. 83), obgleich bei der qualitativen Bestimmung der andern Metalle dieselben von keinem wesentlichen Nachtheile sein können. Hat man die Legirung mit Schwefelnatrium geschmolzen, so hat man diese Einmengungen nicht zu befürchten.

Die von den aus der sauren Lösung gefällten Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak und fügt dann sogleich Schwefelammonium hinzu. Es fallen dadurch die Schwefelverbindungen des Nickels, des Kobalts, des Eisens, des Zinks und des Mangans. Auch Thonerde kann gefällt werden, wenn Aluminium in der Legirung enthalten war, und wenn man dieselbe mit Königswasser behandelt hat *). Die gefällten Schwefelmetalle werden auf die S. 88 beschriebene Weise untersucht.

Besteht der Rückstand bei der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure nicht blofs aus weifsen Oxyden, sondern ist Gold oder eine Legirung desselben mit Silber, allein oder mit jenen weifsen Oxyden gemengt, zurückgeblieben, so werden im letzten Falle dieselben zuvor abgeschieden. Man entfernt zuerst die in ihnen enthaltene Salpetersäure, indem man sie kurze Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron digerirt, und erhitzt dann den ausgewaschenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Auswaschen wird der metallische Rückstand mit Königswasser erhitzt. Löst er sich vollkommen darin auf, und wird dabei die Lösung gelb gefärbt, so

*) Bei der Behandlung der Legirungen, die Aluminium enthalten, mit Salpetersäure kann, wie schon oben bemerkt, dasselbe ungelöst zurückbleiben.

bestand derselbe aus Gold *). Bleibt bei der Behandlung mit Königswasser ein weifser Rückstand, der, wenn die Legirung in Stücken oder als Blech angewandt worden war, die Form der Legirung behält, so war in dem Golde eine gewisse Menge von Silber enthalten, welche durch die gröfsere Menge des Goldes gegen die Einwirkung der Salpetersäure geschützt wurde. Da aber die Legirung von Gold und Silber von Königswasser, selbst bei längerem Erhitzen, nicht mehr angegriffen wird, wenn dieselbe sich mit einer Kruste von Chlorsilber bedeckt hat, so mufs man die Flüssigkeit abgiefsen, das Rückständige mit Wasser abspülen, und durch Ammoniak die Kruste des Chlorsilbers auflösen. Den etwa bleibenden Rückstand behandelt man von Neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Operation so lange, bis eine gänzliche Lösung der Legirung erfolgt ist. Vermischt man die Lösungen in Königswasser mit denen in Ammoniak, und bleibt nach der Vermischung das Ganze noch sauer, so wird die ganze Menge des Silbers als Chlorsilber gefällt. Wenn in einer Legirung von Gold und Silber der Gehalt an Silber nur 15 Proc. beträgt, so wird dasselbe durch die grofse Menge des Goldes vollständig gegen die Einwirkung der Salpetersäure auch beim Erhitzen geschützt. Man pflegt in diesem Falle bei technischen Untersuchungen die Legirung mit so viel reinem Silber zusammenzuschmelzen, dafs in der zusammengeschmolzenen Masse die Menge des Silbers ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3mal so viel beträgt als die des Goldes (Scheidung durch die Quart). Die geschmolzene Legirung wird darauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dasselbe zu einer Rolle gedreht und in einem Kolben mit reiner Salpetersäure mäfsig erwärmt. Es wird alles Silber gelöst, während das Gold, welches noch die Form der Rolle behalten hat, ungelöst zurückbleibt.

Es ist indessen unzweckmäfsig, die zu untersuchende Legirung von Gold und Silber mit Silber zusammenzuschmelzen, um bei qualitativen Untersuchungen darin die Gegenwart des Silbers mit Sicherheit zu finden. Denn dazu mufs man die qualitative Untersuchung in eine quantitative verwandeln. Man kann für diesen Zweck ein leichter schmelzbares Metall verwenden, und wählt am besten reines Blei **). Es wird die zu untersuchende Legirung mit drei Theilen Blei in einem

*) Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in der aufserordentlich verdünnten Lösung des Goldes in Königswasser eine blaue Färbung, und nach einiger Zeit eine Ausscheidung von fein zertheiltem Golde von brauner Farbe. In einer concentrirten Lösung erfolgt dieselbe sogleich. — Durch eine Lösung von Zinnchlorür entsteht eine rothbraune oder purpurrothe Färbung, aus welcher sich sehr langsam ein Niederschlag (Goldpurpur) absetzt.

**) Man kann sich dasselbe sehr leicht durch Glühen des käuflichen Bleizuckers verschaffen, welchen man zuvor mit etwas reiner Holzkohle gemengt hat.

kleinen Porcellantiegel über einer kleinen Lampe zusammengeschmolzen und, ohne sie nach dem Erkalten zu Blech auszuplatten, mit Salpetersäure erhitzt, wodurch sie sich bis auf das Gold auflöst. Zu der vom ungelösten Golde getrennten Flüssigkeit fügt man, nachdem man sie mit vielem Wasser verdünnt hat, eine Lösung von Chlorblei *). Entsteht ein weifser Niederschlag, so wird dadurch die Gegenwart des Chlors in der Legirung angezeigt **).

Untersuchung von Substanzen, in denen alle bekannten unorganischen Bestandtheile enthalten sein können.

Es ist nicht möglich, eine Anleitung zur Untersuchung von Substanzen, in denen die verschiedensten unorganischen Bestandtheile vorkommen können, mit derselben Bestimmtheit und Ausführlichkeit zu geben, mit welcher Anleitungen zur Untersuchung von solchen Substanzen, in welchen die Zahl der Bestandtheile beschränkt ist, gegeben sind. Man mufs hierbei der Umsicht des Untersuchers den einzuschlagenden Weg der Analyse überlassen. Es wird daher im Folgenden besonders nur gezeigt werden, wie bei einer solchen Untersuchung die verschiedenen Bestandtheile in gewisse Gruppen gebracht werden können; nach einer solchen Sonderung ist die Untersuchung der einzelnen Gruppen leichter, und es ist dann weniger möglich, den einen oder den anderen Bestandtheil, wenigstens wenn er in einer nicht zu geringen Menge vorhanden ist, zu übersehen.

Zunächst ist es bei der qualitativen Untersuchung jeder unbekannten Substanz zweckmäfsig, ganz ähnlich zu verfahren, wie es in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt worden ist. Man behandelt zuerst die gegebene Verbindung vermittelst des Löthrohrs und untersucht dann, ob sie in Wasser auflöslich oder unauflöslich ist; ferner verwendet man einen Theil derselben vorzüglich zur Auffindung der Basen, und einen anderen vorzüglich zur Auffindung der Säuren. Aus

*) Man bereitet dieselbe sehr leicht, indem man zu einer Lösung von essigsaurem oder auch von salpetersaurem Bleioxyd Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und darauf so viel Wasser, dafs der entstandene Niederschlag vollständig aufgelöst wird.

**) Man wählt zur Fällung des Silbers eine Lösung von Chlorbei und nicht Chlorwasserstoffsäure, weil durch diese aus der salpetersauren Lösung der Legirung auch bei Abwesenheit von Silber ein weifser Niederschlag von Chlorblei entstehen könnte, wenn dieselbe nicht hinreichend mit Wasser verdünnt war.

dem, was in den vorhergehenden Abschnitten gesagt worden ist, wir man ersehen, dafs bei dem Gange der Untersuchung, um die Base zu finden, oft zugleich auch mehrere Säuren entdeckt werden können.

Nun ist schon in den früheren Anleitungen erwähnt worden, daf bei Gegenwart von gewissen Körpern andere in der zu untersuchen den Substanz nicht zugegen sein können. Es wird daher nicht nöthi sein, hier wieder darauf aufmerksam zu machen, welche Bestandtheil in einer und derselben Substanz nicht zusammen vorkommen können

Bei dem Verhalten der einzelnen Basen gegen Reagentien ist an geführt, mit welchen Säuren sie auflösliche und unauflösliche Ver bindungen bilden; eben so sind auch bei den einzelnen Säuren di auflöslichen und die unauflöslichen Verbindungen mit den verschiede nen Basen erwähnt. Es mag hier nur noch angedeutet werden, daf unter den Säuren und Basen, auf deren Gegenwart in den vorherge henden Anleitungen zu qualitativen Untersuchungen zum Theil nich Rücksicht genommen wurde, sich mehrere befinden, welche reducirend Wirkungen auf viele Metalloxyde äufsern, deren Metalle keine grofs Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. So können z. B. schweflicht Säure, unterschweflichte Säure, phosphorichte Säure, unterphosphoricht Säure, eben so wie Zinnoxydul und Zinnchlorür, Eisenoxydul un Eisenchlorür, nicht mit den Oxyden oder Chloriden vieler sogenannte edler Metalle zusammen vorkommen.

Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen.

I. Auffindung der Basen.

Wie schon in einer früheren Anleitung die Phosphorsäure gemein schaftlich mit Basen aufgefunden wird, so werden auch hier zugleic mit den Basen mehrere Säuren gefunden.

Man kann verschiedene Methoden anwenden, um die unbekannte Bestandtheile von Substanzen in einzelne Gruppen zu bringen. I den früheren Anleitungen, bei denen eine beschränkte Zahl von Be standtheilen angenommen wurde, beruhte der Gang der Untersuchun auf dem Verhalten des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammo niums zu den verschiedenen Basen. Man kann dieses Verfahren auc hier einschlagen, aber auch andere Methoden befolgen, die in gewis sen, später näher angegebenen Fällen zweckmäfsiger sind.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs.

Bei dieser Untersuchung wird wesentlich der Gang befolgt, de in den Abschnitten S. 63 und S. 82 beschrieben ist.

A. Die Auflösung wird zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht.

Die Auflösungen der kohlensauren Salze entwickeln unter Brausen Kohlensäuregas, und die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden zersetzen sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas (S. 100).

Hat man Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Auflösung gesetzt, und bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn das Ganze erwärmt wird, einen deutlichen Chlorgeruch, so ist dies ein Beweis, dafs in der wässerigen Auflösung Mangansäure (Manganoxyd), Uebermangansäure, Eisensäure (Kobaltsuperoxyd), Ceroxyd, Vanadinsäure, Chromsäure, Tellursäure oder Selensäure enthalten gewesen sind; wenn das Erwärmen so lange fortgesetzt wird, bis keine Entwickelung von Chlor mehr stattfindet, so sind diese Bestandtheile, wenigstens zum gröfsten Theile, in Manganoxydul, in Eisenoxyd, in Ceroxydul, in vanadinichte Säure, in Chromoxyd, in tellurichte Säure oder in selenichte Säure verwandelt worden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die Tellursäure und die Selensäure, so wie die Vanadinsäure und auch die Chromsäure nur in concentrirten Lösungen, und besonders erst bei längerem Erhitzen Chlor entwickeln; es dauert oft sehr lange, ehe bei diesen durch Chlorwasserstoffsäure die Umwandlung in die niedrigern Oxydationsstufen vollständig erfolgt ist. (Man befördert indessen die Reduction dieser metallischen Säuren aufserordentlich durch Zusetzen von nur etwas Alkohol.) In der Auflösung müssen letztere dann aufgefunden werden. Auch chlorsaure und unterchlorichtsaure Salze entwickeln bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, so wie auch bromsaure, jodsaure, salpetersaure und salpetrichtsaure Salze.

Es ist diese Reaction eine sehr wichtige, und sie kann die ganze Untersuchung und besonders die Auffindung mancher Bestandtheile wesentlich erleichtern.

Durch die Behandlung der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure oder auch mit anderen Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, können mehrere flüchtige Säuren ausgetrieben und dadurch erkannt werden. Hiervon kann aber erst später bei der Auffindung der Säuren die Rede sein.

Durch den Zusatz einer Säure zu der Auflösung der zu untersuchenden Substanz kann in einigen Fällen ein Niederschlag hervorgebracht werden, wenn die hinzugesetzte Säure die in der Auflösung enthaltene Säure, sobald diese unlöslich oder schwerlöslich ist, ausscheidet. Ein solcher Niederschlag ist nicht mit dem zu verwechseln, der in Auflösungen durch Säuren hervorgebracht wird, indem diese mit den darin enthaltenen Basen unlösliche oder schwerlösliche Ver-

bindungen bilden, wie z. B. die Schwefelsäure in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, des Bleioxyds und des Quecksilberoxyduls, oder die Chlorwasserstoffsäure in den Auflösungen der Salze des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls, des Bleioxyds u. s. w. Jener Niederschlag, der entsteht, wenn durch das Zusetzen einer stärkeren Säure die für sich unlösliche oder schwerlösliche schwächere Säure ausgeschieden wird, erzeugt sich fast immer nur in den Lösungen alkalischer Salze, weil nur die Alkalien mit solchen metallischen Säuren für sich in Wasser lösliche Verbindungen bilden. In einigen Fällen löst sich der Niederschlag in einem Ueberschufs der hinzugefügten stärkeren Säure auf, in anderen aber nicht. Von jener Art sind die Verbindungen der Alkalien mit der Thonerde, der Beryllerde, der Molybdänsäure und selbst mit der Tantalsäure und der Niobsäure (bei den beiden letzteren wird durch einen Ueberschufs der starken Säure nur eine opalisirende Auflösung erzeugt); von der anderen Art aber die Auflösungen der Unterniobsäure und der Wolframsäure. Auch Kieselsäure wird aus einer alkalischen Auflösung in einigen Fällen durch den Zusatz einer Säure gefällt und durch einen Ueberschufs derselben nicht aufgelöst, in anderen Fällen aber gar nicht niedergeschlagen.

Es werden ferner auch durch das Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure aus Auflösungen der Doppelverbindungen der alkalischen Cyanmetalle mit Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle unter Freiwerdung von Cyanwasserstoffsäure die Cyanüre der eigentlichen Metalle gefällt, da diese meistentheils in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind. Dies geschieht bei mehreren Doppelverbindungen der Cyanmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei anderen erst durch Kochen.

In den Auflösungen der in Wasser auflöslichen (alkalischen) Schwefelsalze wird in den meisten Fällen durch einen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure die Schwefelbase, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt, und das alkalische Oxyd bleibt aufgelöst, während ein in Wasser unlösliches Schwefelmetall ausgeschieden wird, das so untersucht werden kann, wie die Schwefelmetalle, welche aus ihrer Lösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällt werden. (S. 83 u. S. 106).

Ist ein Niederschlag entstanden, so wird derselbe für sich untersucht. Entsteht aber in der wässerigen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag, so setzt man zu der sauer gemachten Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, oder besser, man leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Ebenso behandelt man die filtrirte Flüssigkeit, wenn ein Niederschlag entstanden ist, der sich in einem Ueber-

schufs der Säure nicht aufgelöst hat. Hierdurch werden, aufser den S. 63 genannten Oxyden, also aufser Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd, auch noch mehrere andere, wie die Oxyde des Rhodiums, des Iridiums, des Osmiums, des Palladiums, des Rutheniums, des Platins, des Goldes, des Molybdäns, des Vanadins, des Tellurs, so wie Antimonsäure, arsenichte Säure, Arseniksäure und selenichte Säure, in Schwefelmetalle verwandelt und gefällt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs wie die Oxyde dieser Metalle auch die Chlorverbindungen, so wie auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen derselben, wenn sie in den Auflösungen enthalten sind, durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Einige von den entstehenden Schwefelmetallen, namentlich die einiger Platinmetalle, werden erst spät und vorzüglich erst nach dem Erwärmen und selbst dann nicht vollständig abgeschieden, was besonders zu bemerken ist, und wodurch man selbst einige derselben erkennen kann.

Einige Oxyde werden zwar durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Auflösungen als Schwefelmetalle nicht gefällt, jedoch zersetzt, indem besonders nach dem Erwärmen Schwefel als ein milchichter, oft schwer zu filtrirender Niederschlag abgeschieden wird. Hierher gehören Manganoxyd, die Säuren des Mangans, Eisenoxyd, Eisensäure, Kobaltsuperoxyd (welches nur selten in Lösungen enthalten ist), Ceroxyd, Chromsäure, salpetrichte Säure, Unterschwefelsäure, schweflichte Säure, Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure, welche alle, Eisenoxyd ausgenommen, durch vorhergehendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt oder verflüchtigt werden. Wenn die zu untersuchende Verbindung keine Oxyde enthält, die durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, so wird durch die Absonderung von Schwefel die Gegenwart einer oder mehrerer dieser Verbindungen erwiesen. Es ist sehr leicht, den abgeschiedenen Schwefel von einem Schwefelmetall zu unterscheiden; man behandelt ihn nämlich so, wie es S. 76 erwähnt worden ist. Es ist indessen unmöglich, die Abscheidung des Schwefels zu bemerken, wenn zu gleicher Zeit ein Schwefelmetall gefällt wird.

Von den durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetallen wird darauf ein Theil mit Schwefelammonium auf die Weise behandelt, wie es S. 83 gezeigt worden ist, und mit der erhaltenen Auflösung auch eben so verfahren. Durch Schwefelammonium werden von den gefällten Schwefelmetallen die Schwefelverbindungen des Platins, des Iridiums, des Goldes, des Zinns, des Antimons, des Molybdäns, des Tellurs, des Selens und des Arseniks gelöst. Es ist

jedoch zu bemerken, dafs Schwefeltellur und Schwefelselen nur unvollkommen durch Schwefelammonium von den electropositiven Schwefelmetallen getrennt werden. Es ist ferner zu erwähnen, dafs die Löslichkeit und die Unlöslichkeit der Platinmetalle in Schwefelammonium nicht eine so entschiedene ist, dafs darauf Trennungen derselben von einander gegründet werden können. — Auch Wolframsäure, vanadinichte Säure und Vanadinsäure, welche aus sauren Auflösungen nicht als Schwefelmetalle gefällt werden können, lösen sich in Schwefelammonium auf, und können aus dieser Lösung durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt werden.

Die Gegenwart des Platins und des Iridiums, welche beide mit den meisten der anderen metallischen Oxyde nie zusammen vorkommen, erkennt man in der concentrirten Lösung der zu untersuchenden Verbindung besonders daran, dafs sie durch einen Ueberschufs der concentrirten Lösungen von Chlorkalium oder von Chlorammonium als Doppelchloride gefällt werden. Wie sie beide von einander zu unterscheiden sind, ist später bei ihrem Verhalten zu den Reagentien erörtert. Das Gold, wenn es auch mit anderen Stoffen gemeinschaftlich vorkommt, kann auf die S. 130 erwähnte Weise erkannt werden. — Von der Gegenwart des Molybdäns, des Wolframs und des Vanadins kann man sich durch Löthrohrversuche überzeugen; es ist jedoch vorzuziehen, den Niederschlag, den man aus der Lösung in Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure erhalten hat, darauf zu untersuchen. — Auch Tellur und Selen können durch das Löthrohr entdeckt werden, das letztere namentlich in seinen Verbindungen auf die S. 47 beschriebene Weise.

Die Schwefelmetalle, welche durch Behandlung mit Schwefelammonium nicht gelöst werden, sind die Schwefelverbindungen des Cadmiums, des Bleis, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers, des Palladiums, des Rhodiums, des Osmiums und des Rutheniums. Es mufs indessen hier wiederholt werden, dafs namentlich bei den Schwefelverbindungen der zuletzt genannten Platinmetalle auf der Unlöslichkeit derselben in Schwefelammonium im Allgemeinen eine Trennung derselben von andern nicht gegründet werden kann.

B. Nachdem die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, wird die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und, ohne Beachtung des dadurch etwa entstehenden Niederschlages, mit Schwefelammonium versetzt. Hierdurch werden die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, Eisen, Zink, Kobalt und Nickel, so wie Uranoxyd (welches durch Schwefelammonium als Uranoxydul gefällt wird), Thonerde, Beryllerde, Thor-

erde, Yttererde (mit Terbinerde und Erbinoxyd), Ceroxydul (mit Lanthanoxyd und Didymoxyd), Zirconerde, Titansäure, Chromoxyd, Tantalsäure, Niobsäure und Unterniobsäure niedergeschlagen; letztere Säuren, besonders aber die Unterniobsäure, können indessen schon zum Theil oder ganz durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt worden sein.

Sind diese Basen ohne jene Schwefelverbindungen gefällt worden, so sind sie meistens von weifser Farbe; nur wenn Uranoxydul und Chromoxyd sich unter ihnen befinden, so können sie dadurch bräunlich oder graulichgrün gefärbt sein. Sind sie nicht durch Schwefelverbindungen schwarz gefärbt, so kann man die gefällten Oxyde auf verschiedene Weise behandeln.

Wenn man sie wiederum in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so können durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Säuren des Niobs und des Tantals gefällt werden; kocht man darauf längere Zeit nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, so werden Titansäure und Zirconerde gefällt (bei einer gewissen Concentration kann durch Kochen auch schwefelsaure Thorerde ausgeschieden werden, dieselbe löst sich aber wiederum nach dem Erkalten auf). Durch Oxalsäure wird in der Auflösung, die viel Chlorwasserstoffsäure enthält, Thorerde gefällt. Bringt man dann durch Ammoniak die Flüssigkeit der Sättigung nahe, so aber dafs sie noch sauer bleibt, so fallen Yttererde, Ceroxydul und die Oxyde, welche diese Basen immer begleiten. Von den Oxyden, die durch Oxalsäure nicht gefällt werden, lösen sich Beryllerde und Thonerde (so wie auch Chromoxyd) in Kali- und Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur auf, während Uranoxydul ungelöst zurückbleibt; kocht man bei angemessener Verdünnung die Lösung, so wird Beryllerde (so wie auch Chromoxyd) gefällt, während die Thonerde gelöst bleibt.

Sind diese Oxyde gemeinschaftlich mit den oben genannten Schwefelmetallen gefällt worden, und hat der Niederschlag eine schwarze oder schwärzliche Farbe, so kann man die Lösung des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure mit Weinsteinsäure versetzen, mit Ammoniak übersättigen (wodurch nur etwa vorhandene Yttererde gefällt wird, und zwar erst nach längerem Stehen) und darauf Schwefelammonium hinzusetzen. Hierdurch werden nur die oben genannten Metalle wiederum als Schwefelverbindungen gefällt. Dann ist es aber schwer, in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Oxyde nachzuweisen, die bei Gegenwart von Weinsteinsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht gefällt worden sind. Man mufs die Lösung bis zur Trocknifs abdampfen, und den abgedampften Rückstand beim Zutritt der Luft bis zur völligen Zerstörung der Weinsteinsäure glühen. Durch Glühen sind dann indessen die meisten dieser Oxyde in Chlor-

wasserstoffsäure schwerlöslich oder unlöslich geworden. Es ist am besten, den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure so lange zu erhitzen, bis ein Theil derselben sich verflüchtigt hat, und vorsichtig Wasser hinzuzufügen, wodurch die Oxyde bis auf die Säuren des Tantals und des Niobs gelöst werden. Letztere lösen sich dann oft in Wasser, fallen aber nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aus der Lösung, während Zirconsäure und Titansäure erst durch längeres Kochen niedergeschlagen werden.

Sollten die Oxyde auch durch Behandlung mit Schwefelsäure sich nicht lösen, so mufs man sie mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzen. Das Schmelzen geschieht in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aufgeweicht; es bleiben die Säuren des Tantals und des Niobs ungelöst, während die anderen Oxyde sich lösen und in der Lösung auf die beschriebene Weise bestimmt werden können.

Es sind hiermit nur allgemeine Umrisse für die Auffindung der Substanzen gegeben worden. Die nähere Behandlungsweise ergiebt sich aus dem, was weiter unten über das Verhalten der einzelnen Stoffe gegen Reagentien gesagt wird. Es mufs hier ferner bemerkt werden, dafs bei den meisten qualitativen Bestimmungen dieser Substanzen eben so verfahren werden mufs, wie bei den quantitativen Untersuchungen; diese werden aber im zweiten Theile dieses Werks umständlich erörtert werden.

In dem durch Ammoniak und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage können aufser den erwähnten Erden nicht füglich noch andere zugegen sein, wenn die ursprüngliche Auflösung nicht sauer war. Wenn sie aber saure Salze enthielt, so wird eine solche Auflösung eben so behandelt, wie die durch Säuren erhaltene Auflösung der in Wasser unlöslichen Substanzen.

C. Die Flüssigkeit, welche von dem durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, kann an Basen noch enthalten: Magnesia, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Lithion, Natron und Kali, so wie auch Rubidium und Caesium. (Auch wenn die Verbindung Ammoniak enthält, so befindet sich dasselbe in dieser Flüssigkeit; es ist jedoch schon oben, S. 100, erwähnt worden, dafs man, um dasselbe aufzufinden, einen besonderen Theil der aufgelösten Verbindung anwenden mufs.)

Man behandelt die Flüssigkeit wesentlich auf eine ähnliche Weise, wie es S. 93 angeführt ist. Um das Lithion neben dem Natron und die Oxyde des Rubidiums und Caesiums neben dem Kali zu erkennen, bedient man sich am besten des Spectralapparats (S. 37), durch welchen man die Gegenwart derselben mit Sicherheit findet. Weniger Sicherheit giebt die blofse Färbung der Flamme (S. 33), in welchem

Falle die Anwesenheit von einer geringen Menge von Natron die Reaction des Lithions und der Oxyde des Rubidiums und des Caesiums gar nicht, oder weniger deutlich hervortreten läfst. Hat man daher nicht Gelegenheit, sich eines Spectralapparats zu bedienen, so mufs man das Lithion von den andern Alkalien bei qualitativen Analysen wie bei quantitativen scheiden, wenn es nicht in so grofser Menge vorhanden ist, dafs man es aus einer concentrirten und neutralen Lösung durch kohlensaures Ammoniak fällen kann, in welchem Falle übrigens eine solche Menge dieses Alkali's zugegen sein mufs, dafs es durch die rothe Färbung der Flamme wohl sicher erkannt werden kann.

Anwendung der kohlensauren Baryterde.

Es geht sehr gut an, in einer Auflösung, in welcher Säuren mit Basen verschiedener Art enthalten sind, durch Behandlung mit kohlensaurer Baryterde die Oxyde, welche schwache Basen sind, von denen zu trennen, die stark-basische Eigenschaften haben. Mit den schwachbasischen Oxyden werden zugleich mehrere Säuren gefällt, welche mit der Baryterde unlösliche Verbindungen geben, doch diese nur dann, wenn die Auflösung mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist.

Wenn man dann die Auflösung nach dem Zusetzen von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde versetzt, und das Ganze sehr oft umschüttelt oder umrührt, so bleiben aufgelöst Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, Ceroxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd.

Gefällt hingegen werden Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul (als Oxyd und Metall), Quecksilberoxyd, Platinoxyd, Palladiumoxydul, Rhodiumoxyd, Iridiumoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Titansäure, Chromoxyd, arsenichte Säure, Arseniksäure, Antimonoxyd, Antimonsäure, Zirconsäure, Thorerde, Phosphorsäure, Selensäure und Schwefelsäure. (Platinoxyd und Goldoxyd, die nur höchst selten in Verbindung mit Sauerstoffsäuren in Auflösungen vorkommen, werden nur theilweise, und ersteres erst beim Erhitzen, durch kohlensaure Baryterde gefällt.)

Es ist hierbei nöthig, dafs man die kohlensaure Baryterde nicht zu lange mit der Lösung in Berührung läfst. Durch die Länge der Zeit können dann auch bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder grofse Quantitäten von einigen Oxyden gefällt werden, die bei einer kürzeren Behandlung noch gelöst bleiben. Es ist dies namentlich bei

der Yttererde, dem Ceroxydul, dem Zinkoxyd und dem Kobaltoxyd der Fall, besonders wenn dieselben als schwefelsaure oder salpetersaure Salze, aber nicht, wenn sie als Chlormetalle vorhanden sind. Besonders aber mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs, wenn die Auflösung eine Chlorverbindung enthält, einige der genannten schwach-basischen Oxyde durch kohlensaure Baryterde nicht ausgeschieden werden. Diese Chloride sind Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorür, Rhodiumchlorid, Iridiumchlorid und Goldchlorid. Es ist dies ein merkwürdiges Verhalten, da sonst die Auflösungen der Chlorverbindungen sich den der entsprechenden Sauerstoffsalze gleich verhalten.

Untersuchung der durch kohlensaure Baryterde nicht gefällten Basen. — Zu der von den gefällten Oxyden und der überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von Oxyden, die sich höher oxydiren können, möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt werden mufs, setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch Silberoxyd als Chlorsilber und vielleicht auch Bleioxyd, wenn dies nicht in zu geringer Menge vorhanden war, als Chlorblei gefällt werden. Die Anwesenheit dieser beiden Basen wird man freilich schon gefunden haben, wenn man die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung vor dem Zusetzen der kohlensauren Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hatte. Nur wenn Salpetersäure angewandt wurde, können sie jetzt als Chlorverbindungen gefällt werden.

Man leitet darauf durch die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung Chlorgas, oder besser man setzt, was weit bequemer ist, chlorsaures Kali hinzu, erwärmt gelinde, und läfst das Ganze vollständig erkalten. Man darf indessen das chlorsaure Kali nur dann anwenden, wenn man auf die nachherige Auffindung der Alkalien verzichtet. Will man dies nicht, so darf man sich nur des Chlorgases bedienen. Man fügt darauf wiederum kohlensaure Baryterde im Uebermafs hinzu, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren einige Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dadurch werden gefällt: Eisenoxyd, Kobaltsuperoxyd, Manganoxyd und Ceroxyd, welche durch die Einwirkung des Chlorgases aus Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Ceroxydul entstanden sind.

Den filtrirten Niederschlag, der mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen werden mufs, löst man durch Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei ein Geruch von Chlor sich zeigen wird. Aus der Auflösung fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd und Ceroxydul (welche aus ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch Oxalsäure geschieden werden müssen), während Manganoxydul und Kobaltoxyd, wenigstens ihrer gröfsten Menge nach, aufgelöst bleiben. Man kann in der Lösung beide Oxyde durch Schwefelammonium trennen, durch welches

beide als Schwefelmetalle gefällt werden, von denen das Schwefelmangan sich leicht in sehr stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, während das Schwefelkobalt mit schwarzer Farbe ungelöst zurückbleibt. Sonst kann auch, wenn man Schwefelammonium als Reagens vermeiden will, die Gegenwart beider vermittelst des Löthrohrs erkannt werden. Sie werden zu diesem Ende aus der Auflösung durch kohlensaures Alkali gefällt, durch welches sie gemeinschaftlich mit kohlensaurer Baryterde niedergeschlagen werden. Man prüft dann mit Soda (mit einem kleinen Zusatze von Salpeter) auf Platinblech auf Mangan (S. 42) und löst etwas in Phosphorsalz auf, und behandelt die Perle mit der inneren Löthrohrflamme, um die Kobaltreaction zu erhalten.

Zu der Flüssigkeit, welche von der nach dem Durchleiten von Chlor durch kohlensaure Baryterde erzeugten Fällung abfiltrirt worden ist, fügt man verdünnte Schwefelsäure. Es fällt dadurch die Baryterde, welche sich von der ganzen Menge der angewandten Baryterde aufgelöst hatte, zugleich mit der Baryterde, welche in der zu untersuchenden Substanz etwa vorhanden sein konnte. Es fällt ferner Strontianerde und eine gröfsere oder geringere Menge von Kalkerde, so wie auch der Theil des Bleioxyds, welcher als Chlorblei aufgelöst war. Es ist einleuchtend, dafs man bei diesem Gange der Untersuchung nicht die Gegenwart der Baryterde, und selbst nicht die der Strontianerde in der zu untersuchenden Substanz finden kann, wenn man letztere nicht in den gefällten schwefelsauren Salzen aufsuchen will, indem man diese mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. — Von der Kalkerde erhält man um so mehr bei den nicht durch Schwefelsäure gefällten Basen, je länger man den durch Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag auswäscht.

Die von den schwefelsauren Erden getrennte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt. Wenn sich eine genügende Menge ammoniakalischer Salze dadurch gebildet hat, so werden durch Ammoniak besonders nur Beryllerde und Yttererde gefällt, die man nach ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Oxalsäure trennt.

In der abfiltrirten Flüssigkeit trennt man etwa vorhandenes Nickeloxyd, Magnesia, Zinkoxyd, Kalkerde und Alkalien nach der früher gegebenen Anleitung (S. 114).

Untersuchung der durch kohlensaure Baryterde gefällten Basen (und Säuren). — Bei der Untersuchung dieser Basen überzeugt man sich zugleich von der Gegenwart der wichtigsten oben S. 139 genannten Säuren.

Man behandelt das durch kohlensaure Baryterde Gefällte bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Sal-

petersäure. Dann bleiben die Schwefelsäure und die Selensäure in Verbindung mit Baryterde ungelöst. Von der Gegenwart der Selensäure überzeugt man sich leicht, wenn man den unlöslichen Rückstand durch das Löthrohr auf Kohle besonders mit Phosphorsalz prüft (S. 41). Es ist übrigens sehr leicht, bei qualitativen Untersuchungen die selensaure Baryterde von der schwefelsauren Baryterde zu trennen. Man behandelt beide bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Kali; es wird dadurch die schwefelsaure Baryterde nicht zersetzt, wohl aber die selensaure Baryterde. In der filtrirten Lösung ist selensaures Kali gelöst, während kohlensaure Baryterde mit der unzersetzten schwefelsauren Baryterde als Rückstand bleiben.

Man setzt zu der chlorwasserstoff- oder salpetersauren Lösung Schwefelsäure, um dadurch bei gewöhnlicher Temperatur die aufgelöste Baryterde abzuscheiden, kocht darauf lange und anhaltend die filtrirte Flüssigkeit, wodurch Titansäure, Zirconsäure und Zinnoxyd gefällt werden, die mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt sein können, doch mit um so weniger, je saurer die Auflösung war. Die gefällten Metallsäuren können durch Behandlung mit Schwefelammonium vom Zinnoxyd geschieden werden.

Darauf fällt man durch Schwefelwasserstoffgas die Oxyde des Antimons, des Goldes, des Iridiums, des Rhodiums, des Palladiums, des Rutheniums, des Quecksilbers, des Kupfers, des Wismuths und des Cadmiums, so wie Arseniksäure.

Nachdem die filtrirte Flüssigkeit vom aufgelösten Schwefelwasserstoff befreit worden ist, setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entstehen wird, und fügt dann schwefelsaure Magnesia hinzu, wodurch bei Gegenwart von Phosphorsäure ein Niederschlag entstehen wird. — Einen andern Theil der Flüssigkeit sättigt man mit kohlensaurem Alkali, und fügt dann bei gewöhnlicher Temperatur einen Ueberschuſs von Kali- oder Natronhydrat hinzu. Es werden dadurch Thonerde und Chromoxyd aufgelöst, während Eisenoxyd, Manganoxydul und Thorerde ungelöst bleiben. Erstere beide trennt man, indem man ihre mit Wasser verdünnte Auflösung in Kalihydrat kocht, wobei die Thonerde aufgelöst bleibt, das Chromoxyd aber niedergeschlagen wird. Es kann in der zu untersuchenden Substanz entweder als solches oder als Chromsäure enthalten gewesen sein, denn letztere ist jedenfalls durch die vereinte Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs in Chromoxyd verwandelt worden. — Eisenoxyd und Manganoxydul, das durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure aus dem Manganoxyd entstanden ist, werden durch Oxalsäure von der Thorerde geschieden.

II. Auffindung der Säuren.

Bei dem Gange der Untersuchung zur Auffindung der Säuren ist es nicht so gut möglich, einen ähnlichen systematischen Gang zu befolgen, wie bei der Auffindung der Basen. Man kann die Säuren nicht so scharf durch Reagentien in verschiedene Gruppen theilen, wie dies bei den Basen möglich ist.

Mehrere Säuren findet man schon bei der Untersuchung zur Auffindung der Basen, namentlich, wenn man sich der zuletzt gegebenen Anleitung vermittelst kohlensaurer Baryterde bedient.

Die Säuren, welche in den Auflösungen ihrer Salze beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung reducirt werden, sind schon bei der Untersuchung der Basen aufgefunden worden. Zu diesen Säuren gehören: Selensäure, Tellursäure, Chromsäure, die Mangansäuren, Eisensäure, Vanadinsäure.

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs einige in Wasser unlösliche Säuren aus ihren Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, und durch einen Ueberschufs von Säure nicht wieder aufgelöst werden. Sie sind schon vorn S. 134 erwähnt. Es gehören hierzu besonders Wolframsäure, Unterniobsäure und Kieselsäure.

Es braucht ferner hier nicht Rücksicht genommen zu werden auf solche Säuren, welche wie Arsenik- und Antimonsäure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt und als solche aus der sauren Auflösung abgeschieden werden; denn von diesen ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, geredet worden.

Auffindung der flüchtigen Säuren. — Man übergiefst die Verbindung im trockenen und gepulverten Zustande in einem trockenen Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure, und wenn sogleich dadurch keine Wirkung wahrgenommen wird, so wird das Ganze sehr mäfsig erhitzt. Die flüchtigen Säuren werden dadurch verjagt, und können dann schon oft durch den Geruch wahrgenommen werden; deutlicher erkennt man sie in den meisten Fällen, aber nicht immer, an den weifsen Nebeln, die Ammoniak hervorbringt. Die Säuren, die durch Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils zersetzt, verflüchtigt werden, sind: Schweflichte Säure, deren Gegenwart dann sogleich durch ihren bekannten stechenden Geruch im freien Zustande wahrgenommen werden kann; Unterschwefelsäure, unterschweflichte Säure, so wie auch Tetrathionsäure und Trithionsäure, welche alle bei ihrer Zersetzung schweflichte Säure entbinden; selenichte Säure; Salpetersäure, deren Salze bei gewöhnlicher Temperatur bei der Behandlung mit Schwefelsäure farblose, beim Erhitzen

aber gelbrothe Dämpfe entwickeln; salpetrichte Säure, deren Salze gelbrothe Dämpfe geben; Chlorsäure, deren Salze Unterchlorsäure entwickeln, wobei man indessen mit Vorsicht verfahren und nur kleine Mengen anwenden mufs; Ueberchlorsäure, die, wenn sie aus ihren Salzen durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ausgetrieben wird, sich zum Theil in Chlor- und in Sauerstoffgas zersetzt; Bromsäure, die in ihren Salzen durch Schwefelsäure in charakteristisch gefärbtes Bromgas und Sauerstoffgas zersetzt wird; Kohlensäure, deren Salze nicht blofs in fester Form, sondern auch in verdünnten Auflösungen nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch durch fast alle in Wasser auflöslichen Säuren Kohlensäuregas unter Brausen entweichen lassen, das aber durch einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab keine Nebel bildet; endlich Oxalsäure, die im wasserhaltigen Zustande und in ihren Salzen durch Schwefelsäure unter Brausen in Kohlensäure- und in Kohlenoxydgas zerlegt wird.

Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt ferner aus den meisten (nicht aus allen) Chlormetallen Chlorwasserstoffsäure; aus den meisten Brommetallen Bromgas, das an seiner Farbe leicht erkannt werden kann (so wie auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure); aus allen Jodmetallen violett gefärbtes Jodgas (und schweflichte Säure); aus den Cyanmetallen fast nie Cyanwasserstoffsäure, weil dieselbe durch die concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, sondern Ameisensäure, oder vielmehr beim Erwärmen Kohlenoxydgas; aus den Fluormetallen Fluorwasserstoffsäure, die durch die Aetzung des Glases sich von allen anderen flüchtigen Säuren unterscheidet; aus den Kieselfluormetallen Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäure; aus Borfluormetallen Fluorborgas und Fluorwasserstoffsäure. Die Schwefelmetalle entwickeln bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure theils Schwefelwasserstoffgas, theils schweflichte Säure.

Es ist im Allgemeinen nicht schwer, eine durch Schwefelsäure aus ihren Salzen ausgetriebene flüchtige Säure zu erkennen, sie mag durch dieselbe unzersetzt oder zersetzt verjagt worden sein. In den meisten Fällen erkennt man schon theils am Geruch, theils an der Farbe des entweichenden Gases, welche Säure in der Verbindung enthalten sein kann; um dann sicher zu sein, dafs man wirklich die rechte Säure gefunden hat, mufs man die Verbindung noch durch die Reagentien, gegen welche sich die in ihr vermuthete Säure charakteristisch verhält, prüfen. Wenn aber mehrere flüchtige Säuren zugleich in einer Verbindung enthalten sind, so kann man allerdings auf diese Weise die eine oder die andere Säure leicht übersehen, besonders da oft der Fall eintreten kann, dafs, wenn mehrere Säuren sich zugleich durch Schwefelsäure aus einer zu untersuchenden Verbindung entwickeln, sie sich gegenseitig zersetzen können.

Die Erfolge sind in vielen Fällen von etwas anderer Art, wenn man die flüchtigen Säuren statt durch Schwefelsäurehydrat durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aus ihren Verbindungen austreibt. Es geschieht dies bei höherer Temperatur, und mehrere Säuren, welche durch concentrirte Schwefelsäure noch unzersetzt ausgetrieben werden, verflüchtigen sich im mehr oder weniger zersetzten Zustande beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali (S. 20). Dies ist namentlich der Fall bei den jodsauren und überjodsauren Salzen.

Die Säuren, welche durch Schwefelsäure weder unzersetzt noch zersetzt verflüchtigt werden, sind: Schwefelsäure, Selensäure, Jodsäure, Ueberjodsäure, Phosphorsäure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Borsäure, Kieselsäure und mehrere andere, namentlich metallische Säuren, deren Auffindung indessen schon bei der Untersuchung, um die Basen zu erkennen, erwähnt ist.

In den in Wasser löslichen Verbindungen, besonders wenn sie neutral sind, lassen sich sehr viele Säuren durch die neutralen Salze mehrerer Basen als unlösliche Niederschläge fällen, die mehrere der Säure eigenthümliche Reactionen zeigen.

Es sind besonders die Lösungen der Salze des Silberoxyds, der Baryterde, der Kalkerde und des Quecksilberoxyduls, welche in dieser Hinsicht hervorgehoben zu werden verdienen. Das Silberoxyd wendet man zu diesen Versuchen fast immer als salpetersaures Silberoxyd an, obgleich man in einigen Fällen auch essigsaures und selbst schwefelsaures Silberoxyd dazu verwenden kann; die Baryterde ist am passendsten als Chlorbaryum zu gebrauchen, und nur in einigen Fällen ist demselben die salpetersaure Baryterde oder die essigsaure Baryterde vorzuziehen. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man unter den Basen Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd (oder auch Wismuthoxyd) gefunden hat. Die Kalkerde wird gewöhnlich als Chlorcalcium, und das Quecksilberoxydul nur als salpetersaures Salz angewendet.

Anwendung des salpetersauren Silberoxyds.

Das Silberoxyd giebt mit den meisten Säuren unlösliche Verbindungen, und die Lösung desselben bringt daher in den Lösungen der meisten neutralen Salze Niederschläge hervor, die theils ganz unlöslich in vielem Wasser, theils sehr schwerlöslich darin sind. Sollte eine Lösung viel einer freien Säure enthalten, so kann sie sehr vorsichtig durch etwas Ammoniak, oder in einigen Fällen durch etwas reines Kali- oder Natronhydrat abgestumpft werden. Keine Fällungen mit salpetersaurem Silberoxyd geben nur die Lösungen der Salze der

Salpetersäure, der Chlorsäure, der Ueberchlorsäure, der Fluorwasserstoffsäure, der Schwefelsäure, der Selensäure und der Uebermangansäure; doch sind die Verbindungen des Silberoxyds mit den zuletzt genannten drei Säuren schon etwas schwerlöslich.

Fällungen dagegen geben mit der Lösung des salpetersauren Silberoxyds die neutralen Salze aller anderen Säuren. Die meisten gefällten Silberoxydsalze haben eine charakteristische Farbe, und nur einige sind ganz weifs. Durch die besondere Färbung der Silberoxydverbindung kann oft schon die Säure erkannt werden, welche gefällt worden ist, wenn dieselbe in dem Niederschlage allein enthalten, oder nur mit geringen Mengen einer andern Silberoxydverbindung gemengt ist. Einige der gefällten Silbersalze, namentlich solche, welche von weifser Farbe sind, zersetzen sich kurze Zeit nach ihrer Entstehung und verändern auf eine auffallende Weise ihre Farbe. Weifse Silberverbindungen bilden Cyanwasserstoffsäure, Eisencyanürwasserstoffsäure (das Silbereisencyanür wird an der Luft leicht bläulich), Rhodanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure (durch das Tageslicht, weit schneller durch das Sonnenlicht wird das Chlorsilber, nicht das Cyansilber, auf der Oberfläche violett), Bromwasserstoffsäure (das Bromsilber hat indessen einen geringen Stich ins Gelbliche; es wird durch Licht langsamer verändert als das Chlorsilber), Oxalsäure, Pyro- und Metaphosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure (nachdem sich das kohlensaure Silberoxyd vollständig abgesetzt hat, hat es einen wahrnehmbaren Stich ins Gelbliche), Tantalsäure, so wie Niobsäure und Unterniobsäure (die Verbindungen dieser drei Säuren mit Silberoxyd werden nach dem Trocknen braun), Antimonsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Bromsäure, Jodsäure. — Ferner schweflichte Säure (der weifse Niederschlag des schweflichtsauren Silberoxyds verwandelt sich durch Erhitzen in metallisches Silber von weifser Farbe), unterschweflichte Säure (der weifse Niederschlag des unterschweflichtsauren Silberoxyds wird, wenige Augenblicke nach seiner Entstehung, gelb, braun und endlich schwarz und besteht dann aus Schwefelsilber*). Hat man der Lösung des unterschweflichtsauren Salzes nur wenig salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, so erzeugt sich kein Niederschlag, und die Lösung bleibt auch beim Kochen klar. Auch wenn zu der Lösung des unterschweflichtsauren Salzes viel Ammoniak hinzugefügt ist, so kann durch salpetersaures Silberoxyd kein Niederschlag entstehen). Endlich Phosphorichte und unterphosphorichte Säure (die Niederschläge sind nur sehr kurze Zeit weifs, werden bald schwarz und bestehen dann aus metallischem Silber und Silberoxydul).

*) Die Pentation — die Tetration — und die Trithionsäure zeigen ein ähnliches Verhalten gegen Silberoxydlösung.

Gelb sind die Silberoxydverbindungen mit Phosphorsäure, arsenichter Säure, Kieselsäure, Vanadinsäure und Jodwasserstoffsäure (das Jodsilber ist nur schwach gelblich). Rothbraun oder braun sind die Verbindungen des Silberoxyds mit Arseniksäure, Chromsäure, Eisencyanidwasserstoffsäure und Ueberjodsäure (das überjodsaure Silberoxyd ist nur unmittelbar nach der Fällung braun, wird aber durch Stehen dichter und schwarz.

Schwarz ist die Fällung des Silberoxyds mit Schwefelwasserstoff.

Alle in Wasser unlöslichen und sehr schwerlöslichen Silbersalze sind in Ammoniak auflöslich, mit alleiniger Ausnahme des Jodsilbers, des Silbereisencyanürs und des Schwefelsilbers *). Manche sind etwas schwerlöslich darin, wie das schwarz gewordene überjodsaure Silberoxyd und das Rhodansilber (welches besonders nur durch Erwärmen sich darin auflöst). Für das Jodsilber ist aber seine Unauflöslichkeit in Ammoniak besonders charakteristisch, und die Jodwasserstoffsäure kann bei allen qualitativen Untersuchungen von fast allen Säuren, die mit Silberoxyd eine unlösliche Verbindung geben, dadurch sehr leicht getrennt werden, dafs man den Silberniederschlag nach dem Auswaschen im frisch gefällten Zustand mit Ammoniak schüttelt. Es bleibt dadurch nur das Jodsilber (so wie Silbereisencyanür) ungelöst; die höchst geringe Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak kann bei der ferneren Untersuchung bei qualitativen Analysen von keinem erheblichen Einflufs sein.

Ferner verhalten sich die unlöslichen Verbindungen des Silberoxyds im frisch gefällten Zustande verschieden gegen verdünnte Salpetersäure. Einige sind darin unlöslich oder fast unlöslich, andere lösen sich darin vollständig und leicht auf, und noch andere werden durch die verdünnte Salpetersäure zwar zersetzt, aber nicht vollständig aufgelöst, indem die Salpetersäure nur das Silberoxyd auflöst, und die mit ihm verbunden gewesene Säure ungelöst zurückläfst.

Unlöslich oder sehr schwerlöslich in verdünnter Salpetersäure sind: Cyansilber, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Rhodansilber, Silbereisencyanür, Silbereisencyanid, bromsaures Silberoxyd, jodsaures Silberoxyd. Aus der Lösung der Silbersalze in Ammoniak werden durch Uebersättigen mit Salpetersäure Cyansilber, Rhodansilber, Chlorsilber und Bromsilber wiederum gefällt; bromsaures und jodsaures Silberoxyd aber nur sehr unvollständig. Vollkommen löslich in verdünnter Salpetersäure sind: arseniksaures, arsenichtsaures, phosphorsaures, pyro- und metaphosphorsaures, molybdänsaures, chromsaures, vanadinsaures, kie-

*) Letzteres kann durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt und gelöst werden, während das Jodsilber und das Silbereisencyanür nicht gelöst werden.

selsaures (die Lösung gelatinirt bei längerem Stehen), borsaures kohlensaures, oxalsaures (etwas schwerlöslich), überjodsaures Silberoxyd. — Auch das Schwefelsilber löst sich, gewöhnlich unter Abscheidung von etwas Schwefel, in Salpetersäure auf, wenn es damit gekocht wird.

Durch vorsichtiges Sättigen der salpetersauren Lösung dieser Silberoxydsalze vermittelst Ammoniaks wird in den meisten Fällen das Salz mit der ihm eigenthümlichen Farbe niedergeschlagen; durch eine zu grofse Menge von hinzugefügtem Ammoniak erfolgt dann eine vollständige Auflösung.

Unvollkommen löslich in verdünnter Salpetersäure mit Hinterlassung der mit dem Silberoxyd verbunden gewesenen Säure sind: antimonsaures Silberoxyd, wolframsaures Silberoxyd, tantalsaures Silberoxyd, niobsaures und unterniobsaures Silberoxyd.

Es ist nun leicht, die Silberoxydsalze, welche in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind, von denen, die sich darin lösen, durch diese Säure zu trennen. Nachdem man die Fällung einige Zeit bei gewöhnlicher oder nur etwas erhöhter Temperatur damit digerirt hat, wird das Ungelöste filtrirt und ausgewaschen, was leicht zu bewerkstelligen ist. Das Ungelöste wird im feuchten Zustande mit Ammoniak geschüttelt. Löst sich dadurch Alles auf, so war kein Jodsilber, Silbereisencyanür und Schwefelsilber vorhanden; bleibt ein gelblicher Rückstand, so wird nach dem Auswaschen die Gegenwart des Jods in demselben nachgewiesen (S. 70 und S. 79), ist der Rückstand schwarz, so findet man die Gegenwart des Schwefels leicht auf die S. 22 und S. 47 beschriebene Weise.

In der ammoniakalischen Lösung der Silbersalze findet man die Gegenwart des Cyans, indem man einen Theil dieser Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und das Ganze einige Zeit hindurch stehen läfst. Man filtrirt das Ungelöste (Chlorsilber oder ein Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber) ab, übersättigt die Flüssigkeit mit Kali- oder Natronhydrat, fügt eine Lösung von Eisenoxydul und Eisenoxyd hinzu und übersättigt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Ein Niederschlag von Berlinerblau zeigt die Gegenwart des Cyans in der zu untersuchenden Substanz an. — Den ausgewaschenen unlöslichen Rückstand bringt man in noch feuchtem Zustande mit Hülfe von Wasser in eine Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, fügt dann etwas Chlorwasser hinzu, und nachdem man das Ganze gut durchgeschüttelt hat, noch so viel Aether, dafs ein Theil desselben nach dem Umschütteln auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Bleibt der Aether ungefärbt, so war in der Substanz kein Brom vorhanden, dessen Gegenwart durch eine gelbe oder braune Färbung des Aethers angezeigt wird. — Sowohl bei Gegenwart von Cyan, als auch von Brom ist es schwer, sich von der

Gegenwart des Chlors zu überzeugen, das bei Abwesenheit der beiden anderen dadurch leicht nachgewiesen werden kann, dafs überhaupt durch Ammoniak aus den Silbersalzen etwas aufgelöst wird, das durch Uebersättigung mit Salpetersäure wiederum gefällt wird.

Bei Gegenwart von Cyan in den in Salpetersäure unlöslichen Silbersalzen findet man die Gegenwart des Chlorsilbers in denselben auf folgende Weise: Nachdem diese unlöslichen Silbersalze vollkommen von aller freien Säure ausgewaschen sind, was durchaus nothwendig ist, übergiefst man sie in noch feuchtem Zustande mit etwas reinem Wasser, stellt eine Zinkstange hinein, und läfst das Ganze 12 oder 24 Stunden und länger ruhig stehen. Es wird dadurch nur das Chlorsilber nach und nach reducirt, nicht aber das Cyansilber. Wenn sich die weifsen Silbersalze allmälig in graues metallisches Silber verwandelt haben, filtrirt man die Flüssigkeit, welche Chlorzink enthält (welches freilich mit der Zeit etwas Cyansilber lösen kann), und findet in derselben die Gegenwart des Chlors auf die bekannte Weise durch salpetersaures Silberoxyd. Behandelt man darauf den vom Chlorzink ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt das Cyansilber ungelöst zurück, während sich metallisches Silber auflöst. – In kürzerer Zeit kann man sich indessen von der Gegenwart des Chlors in einem Gemenge von Chlorsilber und Cyansilber überzeugen, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag trocknet und in einem kleinen Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Das Cyansilber wird dadurch in Paracyansilber verwandelt, das unlöslich in Ammoniak ist; das Chlorsilber verändert sich nicht in seiner Zusammensetzung. Es ist freilich nach dem Schmelzen sehr schwerlöslich in Ammoniak; wenn man indessen nach dem Schmelzen die Masse mit Ammoniak übergiefst, und damit erhitzt, so löst sich dadurch so viel Chlorsilber auf, dafs man durch Uebersättigung der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber erhält. Enthalten die in Salpetersäure unlöslichen Silbersalze noch Bromsilber oder Jodsilber (wenn man letzteres vorher nicht durch Ammoniak von ihnen getrennt hat), so sind diese gemeinschaftlich mit dem Chlorsilber reducirt worden, und in der Flüssigkeit findet sich neben Chlorzink auch Bromzink oder Jodzink. Die Gegenwart des Broms und des Jods findet man dann auf bekannte Weise.

Ist aber in der zu untersuchenden Substanz Brommetall gemeinschaftlich mit Chlormetall enthalten, so ist es, besonders wenn bedeutende Mengen des ersteren gegen geringere Mengen des letzteren vorhanden sind, etwas umständlich, die Gegenwart des Chlors zu erkennen. Es giebt keine andere Methode zur Auffindung des Chlors als die, die zu untersuchende Verbindung in gut getrocknetem Zustande mit chromsaurem Kali zu mengen, das Ganze in einer tubulirten Retorte mit rauchender Schwefelsäure zu übergiefsen, höchst gelinde zu

erhitzen und das rothe Destillat in der Vorlage mit Ammoniak zu übersättigen. Erhält man dadurch eine Flüssigkeit, die durch chromsaures Ammoniak gelb gefärbt ist, so ist dies ein Beweis der Anwesenheit des Chlors in der zu untersuchenden Verbindung; ist die ammoniakalische Flüssigkeit hingegen farblos, so ist dies ein Beweis von der Abwesenheit des Chlors. Man mufs bei diesem Versuch sehr vorsichtig sein, eine geräumige Retorte anwenden, und sich besonders hüten, dafs durch Uebersprützen etwas von dem Inhalte der Retorte in die Vorlage übergehe, in welchem Falle man nach Uebersättigung des Destillats mit Ammoniak immer eine gelbe Flüssigkeit erhalten wird.

Es mufs nun noch bemerkt werden, dafs, wenn in den in Salpetersäure unlöslichen Silbersalzen bromsaures oder jodsaures Silberoxyd enthalten ist, was man auf die S. 21 angezeigte Weise finden kann, es zweckmäfsig ist, dieselben im feuchten Zustande, nachdem sie von der anhängenden Salpetersäure durch Waschen mit Wasser befreit worden sind, durch etwas schweflichte Säure, in Wasser gelöst, in Brom- und in Jodsilber zu verwandeln.

Was nun die Untersuchung der Silberoxydsalze betrifft, welche in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, so wird die von den in Salpetersäure unlöslichen Silberverbindungen abfiltrirte salpetersaure Lösung vorsichtig mit Ammoniak gesättigt, wodurch, wenn kein Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt wird, die aufgelösten Silberverbindungen wiederum gefällt werden, und nun schon oft durch die ihnen eigenthümliche Farbe erkannt werden können, wenn dieselbe in dem ursprünglichen Silberniederschlage durch eine zu grofse Menge von einem weifsen Silbersalze, das in Salpetersäure unlöslich ist, verdeckt wurde. So namentlich erkennt man die Gegenwart des arseniksauren, des arsenichtsauren und des phosphorsauren Silberoxyds, wenn diese mit einer sehr grofsen Menge von Chlorsilber gemengt niedergeschlagen werden. — Eine Ausnahme hiervon macht das kohlensaure Silberoxyd, das bei der Lösung seine Säure unter Brausen verliert, und durch dieses Brausen erkannt werden kann.

Wenn nun aus der salpetersauren Lösung durch Sättigung vermittelst Ammoniaks Gemenge statt einfacher Silberverbindungen gefällt werden, so thut man gut, den durch Ammoniak gefällten Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren. Es bildet sich dadurch Chlorsilber, und die mit dem Silberoxyde verbunden gewesenen Säuren lösen sich in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure auf, wenn sie in derselben löslich sind.

In dieser Lösung können die verschiedenen Säuren erkannt werden, zum Theil nach Methoden, die schon mehrmals im Vorhergehenden erörtert worden sind. Es ist zweckmäfsig, die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Es werden dadurch

die Arseniksäure, die arsenichte Säure, die Molybdänsäure als Schwefelmetalle gefällt, während die anderen Säuren aufgelöst bleiben. Die Chromsäure, welche durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure schon zum Theil zu Chromoxyd reducirt worden ist, wird vollständig reducirt, und zwar unter Abscheidung von etwas Schwefel, wenn die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Es können auf diese Weise namentlich die Säuren des Arseniks von denen des Phosphors getrennt werden, die häufig zusammen vorkommen. Wenn erstere durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsenik abgeschieden sind, fällt man in der getrennten Flüssigkeit die Phosphorsäure auf die bekannte Weise als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia *). Die beiden Säuren des Arseniks, wenn sie zusammen vorkommen, können in ihrer salpetersauren Lösung schon durch salpetersaures Silberoxyd unterschieden werden. Die in Chlorwasserstoffsäure gelösten Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzbar sind, können fast alle leicht erkannt werden, wenn man auf die Eigenschaften prüft, die in der ausführlichen Beschreibung derselben später angegeben werden. Man mufs besonders nicht die Untersuchungen mit dem Löthrohr bei diesen Versuchen unterlassen.

Werden die Silbersalze endlich durch Salpetersäure mit alleiniger Hinterlassung der in ihnen enthaltenen Säure zersetzt, so sind es besonders unter diesen die Antimonsäure und die Wolframsäure, welche in ihren Silbersalzen bei der Behandlung mit Salpetersäure sich schon dadurch leicht unterscheiden, dafs aus dem weifsen wolframsauren Silberoxyd durch Salpetersäure die Wolframsäure zwar von weifser Farbe ausgeschieden wird, aber durch Erhitzen mit der Salpetersäure gelb wird, während die Antimonsäure, aus dem antimonsauren Silberoxyd durch Salpetersäure ausgeschieden, durch Erhitzen ihre Farbe nicht verändert. Eben so scheiden sich die Säuren des Tantals und des Niobs mit weifser Farbe aus ihren Verbindungen durch Salpetersäure ab. Sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, während die Antimonsäure dadurch in Schwefelmetall verwandelt wird.

Anwendung des Chlorbaryums.

Die Baryterde giebt nur mit wenigen Säuren in Wasser auflösliche, mit den meisten hingegen unlösliche Verbindungen, von denen einige unlöslich oder sehr schwerlöslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure sind, die meisten sich aber darin lösen. — Statt des Chlorbaryums wendet man in den schon oben angeführten Fällen eine Lö-

*) Wie die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, die Meta-, die Pyro- und die gewöhnliche Phosphorsäure von einander zu unterscheiden sind, mufs aus dem Verhalten derselben gegen Reagentien, das weiter unten gegeben ist, ersehen werden.

sung von salpetersaurer Baryterde an. Enthält die Lösung eine freie Säure, so wird sie vorsichtig mit Ammoniak gesättigt.

Keine Fällungen mit Chlorbaryum geben die Lösungen der Salze der Salpetersäure, der Chlorwasserstoffsäure, der Bromwasserstoffsäure, der Jodwasserstoffsäure, der Ueberchlorsäure, der Chlorsäure, der Bromsäure (die bromsaure Baryterde ist indessen schwerlöslich).

Die anderen Säuren geben mit der Baryterde unlösliche oder sehr schwerlösliche Verbindungen; die Salze derselben werden daher in ihren Lösungen durch Chlorbaryum gefällt. Die meisten Niederschläge zeichnen sich weniger durch eine charakteristische Farbe als die unlöslichen Silberoxydsalze aus; sie sind meistentheils weifs. Gefärbt sind nur die unlöslichen Verbindungen der Baryterde mit der Chromsäure (hellgelb) und mit der Vanadinsäure (weifslichgelb, der Niederschlag wird aber von selbst weifs).

Die meisten der unlöslichen Baryterdesalze sind in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Salpetersäure löslich. Unlöslich darin sind nur die Verbindungen der Baryterde mit der Schwefelsäure und mit der Selensäure, und für diese beide Säuren ist die Lösung eines Baryterdesalzes das wichtigste Erkennungsmittel. Man erkennt in der in Säuren unlöslichen Baryterdeverbindung die Selensäure durch das Löthrohr (S. 47). Auch die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit dem Chlorbaryum eine sehr schwerlösliche, fast unlösliche Fällung, die auch in sehr verdünnten Säuren sich nicht löst, durch concentrirtere Säuren aber zersetzt wird. Der Niederschlag mit Fluorwasserstoffsäure ist in verdünnten Säuren etwas schwerlöslich.

Einige wenige der unlöslichen Baryterdeverbindungen werden durch verdünnte Säuren zwar zersetzt, aber nicht vollständig gelöst, weil die ausgeschiedene Säure sich in der hinzugefügten Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nicht löst. Zu diesen Verbindungen gehören besonders die Verbindungen der Baryterde mit der Wolframsäure, der Tantalsäure, den Säuren des Niobs (besonders mit der der Unterniobsäure) und mit der Antimonsäure. Manche von diesen lösen sich zwar in einer grofsen Menge der Säure, indessen doch schwierig.

Wenn man aus der Lösung der zu untersuchenden Substanz die Säuren durch Chlorbaryum gefällt und durch einen Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure den entstandenen Niederschlag ganz oder zum Theil wieder gelöst hat, so erscheint derselbe in den meisten Fällen wieder, wenn die vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte saure Flüssigkeit durch Ammoniak übersättigt wird. In manchen Fällen erscheint der Niederschlag hierdurch nicht wieder, weil bisweilen das unlösliche Baryterdesalz durch das entstandene ammoniakalische Salz

gelöst bleibt. Dies ist zum Beispiel bei dem Fluorbaryum und bei der arseniksauren Baryterde der Fall, doch scheidet sich im letzteren Falle nach einiger Zeit das Salz krystallinisch aus. Ist kohlensaure Baryterde in einer verdünnten Säure aufgelöst worden, so wird sie durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht wieder gefällt. — Wird die hellgelbliche chromsaure Baryterde in verdünnter Salpetersäure gelöst, so erhält die Lösung die Farbe der zweifach-chromsauren Salze.

Anwendung des Chlorcalciums.

Statt des Chlorbaryums kann oft auch das Chlorcalcium mit gröfserem Vortheil angewandt werden. In der That werden viele Säuren vollständiger in Verbindung mit Kalkerde als mit Baryterde gefällt, z. B. die arsenichte Säure, die Arseniksäure, besonders aber die Oxalsäure; das Chlorcalcium würde besser als das Chlorbaryum angewendet werden können, wenn die Kalkerde auch mit der Schwefelsäure (und mit der Selensäure) in Wasser und in verdünnten Säuren so unlösliche Verbindungen bildete als die Baryterde. Da dies aber nicht der Fall ist, da die schwefelsaure (und auch die selensaure) Kalkerde in Wasser nur schwerlöslich und in verdünnten Säuren sogar noch etwas löslicher als in Wasser ist, so wählt man lieber das Chlorbaryum als das Chlorcalcium zur Fällung der Säuren. — Hat man sich indessen durch einen besonderen Versuch von der Abwesenheit der Schwefelsäure überzeugt, so ist in der That die Anwendung des Chlorcalciums oft anzurathen. Einen besonderen Vortheil gewährt das Chlorcalcium, wenn in der Lösung Phosphorsäure und Oxalsäure enthalten sind. Beide werden in ihren neutralen Lösungen vollständig durch die Lösung des Chlorcalciums gefällt. Behandelt man darauf den ausgewaschenen Niederschlag im feuchten Zustande mit Essigsäure, so bleibt die oxalsaure Kalkerde vollständig ungelöst, während die phosphorsaure Kalkerde aufgelöst wird und in der essigsauren Lösung leicht erkannt werden kann (schon durch Sättigen der Lösung mit Ammoniak und Hinzufügen von salpetersaurem Silberoxyd). — Die Fluorwasserstoffsäure wird aus ihren Lösungen durch Chlorcalcium am vollständigsten gefällt; der Niederschlag ist in freien Säuren schwerlöslich, durch Sättigung mit Ammoniak erscheint derselbe nicht oder nur theilweise wieder.

Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls.

In gewissen Fällen, namentlich bei Gegenwart der metallischen Säuren in der Lösung der zu untersuchenden Verbindung, bedient man sich mit vielem Vortheile der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Dasselbe fällt fast alle Säuren, und nur sehr wenige Säuren bilden mit dem Quecksilberoxydul auflösliche Salze. Aufser

der Salpetersäure selbst ist es fast nur die Cyanwasserstoffsäure, welche mit dem Quecksilberoxydul in so fern eine auflösliche Verbindung bildet, als dadurch unter Abscheidung von metallischem Quecksilber lösliches Quecksilbercyanid entsteht. Einige Quecksilberoxydulverbindungen, welche nicht löslich sind, werden aber durch einen Ueberschufs von der Quecksilberoxydullösung aufgelöst.

Die Fällungen durch Quecksilberoxydullösung zeichnen sich oft wie die analogen Silberoxydniederschläge durch eine eigenthümliche Farbe aus, doch bilden mehrere Säuren mit dem Quecksilberoxydul farblose Verbindungen, während sie mit dem Silberoxyd gefärbte bilden. Farblos sind die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Schwefelsäure, mit der Selensäure, mit der Phosphorsäure, mit der Kohlensäure, mit der Oxalsäure, mit der Wolframsäure (die Verbindung hat indessen einen Stich ins Gelbliche), mit der Arseniksäure (auch diese Verbindung hat einen Stich ins Gelbliche und wird mit der Zeit oder durch Erhitzen ziegelroth), mit der arsenichten Säure (die Verbindung zersetzt sich mit der Zeit und wird durch sich ausscheidendes Quecksilber grau), mit der Chlorwasserstoffsäure, mit der Bromwasserstoffsäure (die Verbindung hat einen kleinen Stich ins Gelbliche), mit der Bromsäure, mit der Jodsäure.

Gelb, gelbgrün und gelbbraun sind die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Tantalsäure und den Säuren des Niobs (durch Trocknen werden diese Verbindungen braun), mit der Molybdänsäure, mit der Antimonsäure, mit der Vanadinsäure, mit der Jodwasserstoffsäure, mit der Ueberjodsäure, mit der Kieselsäure.

Gelbroth ist die Verbindung mit Chromsäure.

Von den in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Quecksilberoxydulverbindungen sind mehrere auch in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslich oder sehr schwerlöslich, wie das Quecksilberchlorür, das Quecksilberbromür, die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Schwefelsäure, mit der Bromsäure und der Jodsäure; die anderen sind auflöslich, aber einige von ihnen werden von der Salpetersäure so zersetzt, dafs die mit dem Quecksilberoxydul verbunden gewesene Säure ausgeschieden wird; es sind die Säuren, deren Verbindungen mit Silberoxyd sich gegen Salpetersäure ähnlich verhalten (S. 142), die Antimonsäure, die Tantalsäure, die Säuren des Niobs und die Wolframsäure. Werden die Quecksilberoxydulverbindungen mit Ammoniak behandelt, so werden sie sämmtlich schwarz. Ist eine Lösung sauer, welche mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung gefällt werden soll, so mufs sie mit Kali- oder Natronhydrat, aber nicht mit Ammoniak genau gesättigt werden.

Was nun aber die Anwendung der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls bei diesen qualitativen Untersuchungen einen höheren Werth giebt, ist der Umstand, dafs, wenn man die gefällten Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Säuren glüht, hierbei diejenigen von diesen zurückbleiben, welche nicht flüchtig sind, während das Quecksilberoxydul und die flüchtigen Säuren vollständig verflüchtigt werden. Man hat nun den Vortheil, die nicht flüchtigen von denen zu trennen, welche flüchtig sind, und kann erstere dann leichter, namentlich auch durch das Löthrohr, untersuchen.

Die nicht flüchtigen Säuren bleiben bisweilen als niedrigere Oxydationsstufen zurück, indem sie durch das starke Glühen einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren.

Es bleiben als nicht flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen mit Quecksilberoxydul nach dem Glühen zurück: Tantalsäure, die beiden Säuren des Niobs, Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure (von welcher durch starkes Glühen sich etwas verflüchtigen kann), Phosphorsäure (beim Glühen des phosphorsauren Quecksilberoxyduls bleibt ein Glas von Phosphorsäure zurück, das immer Quecksilber enthält, selbst wenn das Salz im Platintiegel dem Weifsglühen ausgesetzt wird. Dauert das Glühen lange Zeit, so verflüchtigt sich die Phosphorsäure endlich gemeinschaftlich mit dem Quecksilber). Beim Glühen des antimonsauren Quecksilberoxyduls bleibt antimonsaures Antimonoxyd zurück, und beim Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls grünes Chromoxyd.

Gänzlich verflüchtigt werden die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, mit der Kohlensäure, der Oxalsäure, der Bromsäure, der Jodsäure, der Schwefelsäure, der Arseniksäure und der arsenichten Säure. Manche dieser Quecksilberoxydulverbindungen zersetzen sich beim Erhitzen mit einer schwachen Explosion, wie die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Oxalsäure und mit der Bromsäure.

Man kann das Glühen dieser Verbindungen in einem Platintiegel bewerkstelligen, der in den meisten Fällen nicht davon angegriffen wird. Nur wenn in der zu glühenden Verbindung Arseniksäure und arsenichte Säure enthalten sind, mufs ein kleiner Porcellantiegel angewandt werden. Aber selbst das phosphorsaure Quecksilberoxydul kann in einem Platintiegel geglüht werden, wenn es nicht zufällig mit organischen Substanzen verunreinigt ist.

Mengt man vor dem Glühen den unlöslichen Quecksilberniederschlag nach dem Trocknen mit kohlensaurem Natron, oder besser mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, und schmelzt das Gemenge, so erhält man nach Verflüchtigung des Queck-

silberoxyduls die mit demselben verbunden gewesenen Säuren nun in Verbindung mil Alkali. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Kohlensäure und der Oxalsäure.

Untersuchung der in Wasser unlöslichen, in Säuren löslichen Substanzen.

Ist die Substanz in Wasser unlöslich, so sucht man sie in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Bei der Behandlung mit dieser Säure, namentlich bei erhöhter Temperatur, entwickeln mehrere Superoxyde und Säuren Chlor. Es geschieht dies bei den schon S. 143 genannten Säuren, welche mit einigen Basen unlösliche Salze bilden, und bei folgenden Superoxyden: Ceroxyd, Manganoxyd und Manganoxyd-Oxydul, Mangansuperoxyd, Kobalt- und Nickelsuperoxyd, rothes und braunes Bleisuperoxyd, Silbersuperoxyd, Wismuthsuperoxyd. Man hat dann die entstandenen niedrigeren Oxydationsstufen bei dem ferneren Gange der Untersuchung aufzufinden.

Widersteht die zu untersuchende Substanz der Lösung in Chlorwasserstoffsäure, so wendet man statt ihrer Salpetersäure oder Königswasser an*).

Die Lösung der Substanz in Säuren erfolgt entweder vollständig, oder es bleibt ein Rückstand. Das ist namentlich der Fall, wenn die in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Basen sich in der angewandten Säure lösen, und die mit ihnen verbunden gewesenen Säuren ungelöst zurückbleiben. Dieser Säuren ist schon S. 133 Erwähnung gethan.

Verändert sich bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure die fein gepulverte Substanz beim Umrühren in eine voluminöse gallertartige Masse, so besteht sie aus einem Silicate, deren Zersetzung weiter unten in einem Anhange ausführlicher erörtert wird.

Löst sich die Substanz in Salpetersäure oder in Königswasser mit Zurücklassung von Schwefel, so besteht sie aus einem Schwefelmetall.

Die Lösung der Substanz in Säuren wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Es werden dadurch die schon S. 135 erwähnten Metalloxyde als Schwefelmetalle abgeschieden, welche so untersucht werden, wie es früher erörtert ist.

Die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit wird

*) Mehrere Metalle, welche in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffgasentwicklung löslich sind, widerstehen vollständig der Lösung in diesen Säuren, wenn sie mit Arsenik, besonders aber wenn sie mit Phosphor verbunden sind. Diese Verbindungen lösen sich aber leicht in Salpetersäure und in Königswasser auf.

darauf am zweckmäſsigsten mit kohlensaurer Baryterde auf die S. 139 angeführte Weise behandelt. Man fällt durch dieselbe die schwachen Basen und die S. 139 genannten Säuren, auſser denen, die schon vorher als Schwefelmetalle entfernt worden sind. Es lassen sich durch die Behandlung mit kohlensaurer Baryterde alle stärkeren Basen in der Lösung finden, selbst die Alkalien, wenn diese in unlöslichen Substanzen enthalten sein sollten.

Man kann auch bei dieser Analyse den Weg einschlagen, der S. 110 beschrieben ist, besonders wenn man sich überzeugt, daſs die zu untersuchende Substanz Phosphorsäure enthält. Fügt man zu der von den durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit eine gewisse Menge von Eisenchlorid, darauf essigsaures Natron und kocht, so fallen von allen S. 136 erwähnten Oxyden, welche gemeinschaftlich mit den durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen durch Ammoniak niedergeschlagen werden, auſser Eisenoxyd nur Thonerde, Titansäure und Zirconsäure, indem die anderen Basen, selbst Beryllerde, Uranoxyd und Chromoxyd aufgelöst bleiben. Auch fällt dann die ganze Menge der Phosphorsäure, welche auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, erkannt werden kann. In der Lösung können die Basen, da sie von der Phosphorsäure getrennt sind, auf dieselbe Weise, wie in löslichen Verbindungen gefunden werden.

Wenn man sich statt des essigsauren Natrons des essigsauren Ammoniaks bedient, so kann auch die Gegenwart der Alkalien gefunden werden, die indessen nur selten in unlöslichen Verbindungen vorkommen. Denn auſser den unlöslichen Doppelsalzen, welche die Phosphorsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden und der Magnesia bildet, und vielen kieselsauren Doppelsalzen, giebt nur die Titansäure, das oxalsaure Ceroxydul, die Wismuthsäure mit den Alkalien in Wasser unlösliche Salze, die meistentheils in Säuren löslich sind, wenn sie vorher nicht geglüht worden sind*).

Untersuchung der in Wasser und Säruen unlöslichen Substanzen.

Mehrere Substanzen widerstehen der Einwirkung der einfachen Säuren und des Königswassers. Es sind dies auſser den S. 119 erwähnten Verbindungen besonders mehrere Oxyde von sauren oder sehr schwach basischen Eigenschaften, besonders wenn sie einer höheren

*) In den titansauren Alkalien findet man die Gegenwart der letzteren nach Methoden, die weiter unten bei dem Verhalten der Titansäure gegen Reagentien beschrieben sind.

Temperatur ausgesetzt worden sind, so wie mehrere ihrer Verbindungen mit Basen. Auch kommen mehrere dieser Oxyde in der Natur von solcher Beschaffenheit vor, dafs sie der Zersetzung durch die stärksten Reagentien widerstehen. Diese Oxyde und Säuren sind Thonerde, wie sie in der Natur als Corund, Rubin und Sapphir sich findet, Beryllerde (namentlich die in der Natur in Verbindung mit Thonerde als Cymophan vorkommende), Chromoxyd (nach stärkerem Glühen, und wenn es in der Natur in Verbindung mit Eisenoxydul als Chromeisenstein sich findet), Thorerde nach starkem Glühen, Zirconsäure nach dem Glühen, und in dem Zustande, wie sie in Verbindung mit Kieselsäure als Zircon in der Natur gefunden wird, Titansäure (im geglühten Zustande und wie sie als Rutil, Brookit und Anatas in der Natur vorkommt), Zinnoxyd, (wie es als Zinnstein vorkommt, und nach starkem Glühen), antimonsaures Antimonoxyd, so wie mehrere geglühte antimonsaure Salze, Tantalsäure, Niobsäure und Unterniobsäure nach dem Glühen; Wolframsäure, Molybdänsäure (nach dem Schmelzen), beide sind aber löslich in Kali- oder Natronhydrat, und endlich Kieselsäure in ihren beiden Modificationen, so wie in vielen ihrer Verbindungen mit Basen *).

Bei den meisten dieser Substanzen ist es leicht, sich vermittelst des Löthrohrs von ihrer Natur zu überzeugen. Will man sie indessen näher untersuchen und sie lösen, so müssen dazu verschiedene Methoden angewandt werden.

Wenn auch die genannten Substanzen in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure und in Königswasser ganz oder beinahe ganz unauflöslich sind, so lassen sich mehrere von ihnen in sehr fein gepulvertem Zustande durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure lösen. Man mengt sie in einer Platinschale mit etwas Wasser, fügt darauf concentrirte Schwefelsäure hinzu, fängt erst langsam an zu erhitzen, und steigert die Temperatur bis die Säure anfängt sich stark zu verflüchtigen. Wenn man nach dem Erkalten vorsichtig Wasser hinzufügt, und die dabei entstehende Erhitzung möglichst mildert, so kann man oft eine vollständige Lösung erhalten. Es ist dies namentlich der Fall bei

*) Aufser diesen giebt es viele in Wasser unlösliche Substanzen, die auch in Säuren unlöslich oder schwer löslich sind. Es gehören dazu einfache Stoffe wie Schwefel, so wie einige Schwefel- und Selenmetalle, Kohle in ihren verschiedenen Modificationen, Berlinerblau und andere Doppelcyanüre, so wie mehrere Metalle, namentlich Platinmetalle. Mehrere von diesen, und namentlich die erst genannten, kann man leicht durch das Löthrohr erkennen (S. 13); auch die Modificationen der Kohle, wenn sie nicht von zu grofser Dichtigkeit sind, verbrennen durch die oxydirende Löthrohrflamme auf Platinblech, und verpuffen mit etwas Salpeter gemengt beim Erhitzen. Berlinerblau verwandelt sich in der äufseren Flamme in Eisenoxyd, das auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt dasselbe durch einen Kaligehalt oft bläut. Die Platinmetalle werden durch ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen Reagentien erkannt.

der Thorerde, bei der Zirconsäure, bei der Titansäure, bei der Antimonsäure und dem Zinnoxyd *), welche beide viel Schwefelsäure zur Lösung gebrauchen, und der Unterniobsäure (doch nur wenn sie nicht zu stark vorher geglüht worden war).

Vollkommener noch als durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure lösen sich viele dieser Oxyde dadurch auf, dafs man sie in fein gepulvertem Zustande mit der sechs- bis zehnfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali schmelzt und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur behandelt. Es lösen sich dann vollständig auf: die Thonerde, auch wenn sie als Corund, Sapphir oder Rubin angewandt worden, die Beryllerde, die Titansäure, die Wolframsäure (wenn man durch Wasser zuerst das überschüssige saure schwefelsaure Kali aus der geschmolzenen Masse ausgewaschen hat, so löst sich dann reines woframsaures Kali auf), die Molybdänsäure. Ungelöst bleiben Tantalsäure, Niob- und Unterniobsäure, so wie auch Kieselsäure. Das Chromoxyd verwandelt sich hierbei in eine grüne Verbindung von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Kali, die in Wasser unlöslich ist. Statt des sauren schwefelsauren Kalis kann man sich auch in den Fällen, wenn die unlöslichen Substanzen von Alkalien getrennt werden müssen, des sauren schwefelsauren Ammoniaks bedienen. Dasselbe wirkt zwar minder stark zersetzend, wie das saure schwefelsaure Kali, aber doch bei einer höheren Temperetur und daher stärker zersetzend, als die concentrirte Schwefelsäure.

Statt aber durch Säuren die schwer zersetzbaren Oxyde und ihre Verbindungen zu zerlegen, bedient man sich oft mit demselben, oder auch mit gröfserem Erfolge der entgegengesetzten Mittel, der starken Basen nämlich. Es ist schon oben S. 122 erörtert worden, wie selbst die Lösungen der kohlensauren Alkalien auf Verbindungen einwirken können, die durch ihre Unlöslichkeit in Säuren schwer zu zerlegen sind. Aber noch stärker wirken die Alkalihydrate und die kohlensauren Alkalien, wenn sie mit den schwer zu zerlegenden Substanzen geschmolzen werden.

Das Zerlegen der Substanzen durch Alkalihydrate hat den Nachtheil, dafs man sich beim Schmelzen eines Silbertiegels bedienen mufs, was mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Man zieht deshalb das kohlensaure Alkali vor, mischt die fein gepulverte Substanz mit dem sechsfachen Gewichte des leicht schmelzbaren Gemenges von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Kali und Natron und bringt das Ganze in einem Platintiegel über einer Lampe zum Schmelzen. Man-

*) Wenn man die Lösung des Zinnoxyds in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Wasser verdünnt, so wird das Zinnoxyd wieder gänzlich aus der Lösung gefällt.

che Substanzen werden erst nach längerem Schmelzen und bei stärkerer Hitze zersetzt, weshalb man das Schmelzen kurze Zeit hindurch, etwa acht bis zehn Minuten, über einem kleinen Gebläse fortsetzen kann.

Die meisten der oben genannten Substanzen verbinden sich, weil sie saurer Natur sind, mit dem Alkali unter Austreiben von Kohlensäure, und werden in den auflöslichen Zustand versetzt. Es sind entweder die alkalischen Salze dieser Säuren in Wasser auflöslich, oder sie werden durch die Schmelzung in einen Zustand versetzt, dafs sie in Chlorwasserstoffsäure oder in andern Säuren aufgelöst werden können. Manche Substanzen werden durch diese Behandlung in höhere Oxydationsstufen verwandelt, und verbinden sich als Säuren mit den Alkalien. Man befördert dies natürlich ungemein, wenn man zu dem kohlensauren Alkali eine gewisse Menge von salpetersaurem Alkali hinzufügt, was ohne Nachtheil für den Platintiegel geschehen kann, wenn das kohlensaure Alkali stark vorwaltet. Von dieser Art ist namentlich das Chromoxyd; es entsteht auf diese Weise chromsaures Alkali, das in Wasser leicht löslich ist.

Wenn man durch vorläufige Versuche, namentlich durch Löthrohrversuche, die Hauptbestandtheile der Verbindung gefunden zu haben glaubt, so mufs dann die weitere Zerlegung nach einer Methode bewerkstelligt werden, die sich aus dem ergiebt, was von dem Verhalten dieser Substanzen gegen Reagentien in dem weitern Verlauf dieses Werks gesagt ist. An diesen Orten ist immer hervorgehoben, wie jeder Bestandtheil in seinen Verbindungen mit andern durch Reagentien entdeckt und von andern unterschieden werden kann.

Es giebt mehrere in Säuren nicht lösliche und daher schwer zersetzbare Verbindungen, die, wenn sie namentlich in der Natur vorkommen, nur aus einer beschränkten Zahl von Bestandtheilen bestehn. Für diese ist es daher möglich, einen bestimmten Gang der Untersuchung vorzuschreiben.

Analyse der Silicate.

Zu den so eben erwähnten Verbindungen gehören besonders die kieselsauren Verbindungen, deren Kenntnifs von nicht geringer Wichtigkeit ist, da dieselben den gröfsten Theil der Mineralien bilden. Aehnlich den in der Natur vorkommenden Silicaten sind die Schlacken, die sich bei metallurgischen Processen erzeugen, so wie auch die künstlich dargestellten Gläser.

Man erkennt die Silicate leicht durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr. Werden sie auf Kohle mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt

die Kieselsäure ungelöst zurück, während die mit derselben verbundenen Basen sich im Phosphorsalze auflösen (S. 42).

Von den Verbindungen der Kieselsäure, welche in der Natur vorkommen, enthalten die meisten nur wenige und meistentheils dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen.

Die gewöhnlichen Bestandtheile, auf welche man unbekannte in der Natur vorkommende Silicate immer untersuchen mufs, sind aufser Kieselsäure noch Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxydul, kleine oder gröfsere Mengen von Manganoxydul, Alkalien und auch Wasser. Aufser diesen Bestandtheilen enthalten einige kieselsaure Verbindungen noch andere selten vorkommende Oxyde oder Säuren. Sind diese aber nicht zugegen, so ist der Gang, den man bei der qualitativen Untersuchung dieses Silicats einzuschlagen hat, so einfach, dafs, wenn man die Absicht hat, die Bestandtheile der Verbindung quantitativ zu bestimmen, es in den meisten Fällen gar nicht nöthig ist, eine qualitative Untersuchung vorhergehen zu lassen. Man kann dann gleich mit der Untersuchung nach den Vorschriften anfangen, die im zweiten Bande dieses Werkes in dem Abschnitt Kiesel gegeben sind. Es sollen daher nur wenige Bemerkungen über die qualitative Untersuchung der Silicate hier gegeben werden.

Die meisten Bestandtheile der in der Natur sich findenden Silicate sind von der Art, dafs ihre Gegenwart, selbst wenn sie in bedeutender Menge vorkommen, nicht füglich durch eine Untersuchung vermittelst des Löthrohrs allein gefunden werden kann. Von den genannten Bestandtheilen sind es besonders nur die Kieselsäure und die Oxyde des Mangans und des Eisens, deren Gegenwart sich mit Sicherheit in den Silicaten durch das Löthrohr auffinden läfst.

Wie schon oben bemerkt, überzeugt man sich von der Gegenwart der Kieselsäure in den Silicaten durch das Verhalten gegen Phosphorsalz. Auch das Verhalten der Silicate gegen Soda mufs wohl berücksichtigt werden, da man durch dasselbe bestimmen kann, ob die Menge der Kieselsäure im Silicate mehr oder minder bedeutend ist. Bei sehr vorwaltender Kieselsäure in den Silicaten erhält man ein klares Glas (S. 41).

Die Gegenwart des Eisens in den Silicaten findet man durch Behandlung sowohl mit Phosphorsalz als auch mit Borax (S. 50 und S. 52); die des Mangans aber durch Behandlung des gepulverten Silicats mit Soda und Salpeter auf Platinblech (S. 42).

Die übrigen Bestandtheile, besonders wenn mehrere derselben zusammen vorkommen, können dagegen nicht mit völliger Sicherheit durch das Löthrohr erkannt werden. Enthält das Silicat vorwaltend Thonerde, so erkennt man diese durch die Behandlung desselben mit Kobaltlösung (S. 54), da die Gegenwart der Kieselsäure hierbei

nicht störend einwirkt. Auch nach dem Schmelzen behält zwar das thonerdehaltige Silicat die blaue Farbe bei, aber auch solche Silicate, welche Kalkerde oder ein Alkali ohne Thonerde enthalten, geben beim Schmelzen ein blaues Glas, weshalb die Hitze niemals bis zum Schmelzen gesteigert werden darf. — Enthält das Silicat vorwaltend Magnesia, so kann dieselbe ebenfalls durch Behandlung mit Kobaltlösung erkannt werden, da die Gegenwart der Kieselsäure auch in diesem Falle die charakteristische Reaction, die schmutzig rosenrothe Farbe, nicht verhindert. Hierbei kann die Probe noch stärker erhitzt werden, man kann sogar versuchen, sie zum Schmelzen zu bringen, weil bei Gegenwart von Magnesia die rothe Farbe nicht nur bleibt, sondern gewöhnlich noch deutlicher hervortritt.

Jedenfalls kann man nicht mit Sicherheit durch die Reaction gegen Kobaltlösung auf die Gegenwart der Thonerde in den Silicaten schliefsen, mit mehr Sicherheit auf die der Magnesia, aber nie auf die Abwesenheit dieser Erden, wenn man durch das Reagens nicht eine blaue oder schmutzig rosenrothe Farbe erhält, da mehrere Bestandtheile, namentlich Eisenoxyd und andere Metalloxyde, die Erzeugung der genannten Farben verhindern können.

Es ist weiter unten bei dem Verhalten der Kieselsäure zu den Reagentien gezeigt, dafs die verschiedenen Silicate, die in der Natur vorkommen, sich sehr verschieden gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren, verhalten. Sie werden entweder durch Säuren zersetzt oder sie widerstehen mehr oder weniger der Einwirkung auch selbst der stärksten Säuren.

Wie die in der Natur vorkommenden Silicate verhalten sich auch die bei den metallurgischen Processen erzeugten Schlacken. Sie enthalten gewöhnlich aufser Kieselsäure dieselben Basen, wie die natürlichen Silicate, doch finden sich in ihnen häufiger geringe Mengen von fremden Bestandtheilen. Gegen Säuren verhalten sich die Schlacken, wie die natürlichen Silicate.

Man mufs bei der qualitativen Untersuchung eines Silicats dasselbe im fein gepulverten Zustande entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzen, in welchem letzteren Falle man indessen auf die Auffindung der Alkalien in dem Silicate verzichten mufs.

In beiden Fällen wählt man zur qualitativen Untersuchung keine gröfsere Menge als ein bis zwei Decigramme.

Zur Zerlegung des Silicats durch Chlorwasserstoffsäure übergiefst man dasselbe im fein gepulverten Zustande in einem Reagensglase mit concentrirter aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure, rührt oft mit einem Glasstabe um, besonders wenn das Silicat durch die Einwirkung der Säure anfängt zu gelatiniren, und unterstützt, wenn

dies nicht der Fall ist, die Einwirkung durch Wärme. Es ist immer zu empfehlen, darauf Acht zu geben, ob sich hierbei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt, und ein mit essigsaurer Bleioxydlösung befeuchtetes Papier, über der Oberfläche gehalten, mehr oder weniger gebräunt wird, wodurch sich die Gegenwart von Schwefelmetallen im Silicat zu erkennen giebt. Es findet dies bei weitem mehr bei der Zerlegung von Schlacken, als bei der der natürlichen Silicate statt. Man mufs ferner beobachten, ob durch die Einwirkung der Säure ein Brausen von geruchloser Kohlensäure stattfindet, wodurch sich die Gegenwart eines Carbonats im Silicat erweifst.

Nach der Zerlegung verdünnt man das Ganze mit Wasser, läfst die ausgeschiedene Kieselsäure sich absetzen, filtrirt dieselbe und prüft sie vermittelst des Löthrohrs.

Soll das Silicat, im Fall es durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbar ist, durch kohlensaures Alkali zersetzt werden, so schmelzt man es in fein gepulvertem Zustande in einem kleinen Platintiegel mit dem ungefähr Vierfachen seines Gewichts von kohlensaurem Kali-Natron.

Man bewirkt jetzt häufig nach Plattners Anleitung dieses Schmelzen durch Hülfe des Löthrohrs. Es wird das fein gepulverte Silicat mit Soda und Borax gemengt. Das Gemenge packt man in einen Cylinder von feinem Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von Soda getränkt worden ist, und behandelt es in einer cylindrischen Grube auf der Kohle mit der Löthrohrflamme. Es lösen sich dann die erdigen Bestandtheile und die schwer reducirbaren Metalloxyde in dem Glase von Soda und Borax auf und schmelzen zu einer leicht flüssigen Perle. Man hat hierbei den Vortheil, dafs, wenn in dem Silicate reducirbare Metalloxyde enthalten sind, man dieselben durch die innere Flamme reduciren und als eine Metallkugel in der geschmolzenen Masse erhalten kann, die mit dem Hammer auf dem Ambofs vorsichtig zerschlagen wird, worauf die reducirte Metallkugel von dem Glase getrennt wird. Die Methode ist daher namentlich bei der Analyse von gewissen Schlacken vortheilhaft, welche reducirbare Metalloxyde enthalten. Sind diese in nur sehr geringer Menge vorhanden, so dafs die Metalle sich schwer zu einem einzigen Korne vereinigen lassen, so setzt man ungefähr 6 bis 8 Centigramme reines Silber oder Gold zu, und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer; die leicht reducirbaren Metalloxyde werden reducirt und ihre Metalle verbinden sich mit dem Silber oder Golde; etwa vorhandene Schwefelsäure bildet Schwefelnatrium. Reducirbare Metalloxyde sind besonders die Oxyde des Kupfers, des Nickels (welches in Meteorsteinen enthalten ist), des Bleis, des Wismuths, des Zinks, des Zinns, des Cadmiums, des Tellurs, des Antimons, des Arseniks und der edlen Metalle; die Metalle indessen,

sen, welche flüchtig sind, rauchen bei der Schmelzung ganz oder zum Theil fort, und beschlagen als Oxyde die Kohle, während die zurückbleibenden Metalle sich mit dem Golde oder Silber verbinden. Wird das Metall nach der Absonderung noch mit Flüssen in der oxydirenden Löthrohrflamme behandelt, so oxydiren sich die reducirten Metalle, lösen sich in den Flüssen auf, und können durch ihre Reactionen erkannt werden. Die Metalloxyde, welche beim Schmelzen mit Soda im Reductionsfeuer nicht reducirt werden, sind die des Eisens, des Mangans, des Chroms, des Urans, des Cers, des Kobalts (wenn die Substanz frei von Arseniksäure und das Kobalt in nicht zu grofser Menge vorhanden ist); ferner die Molybdänsäure, die Wolframsäure, die Titansäure, die in gewissen Schlacken enthalten sein können.

Nur für die, welche eine gehörige Uebung in Löthrohruntersuchungen besitzen, ist diese Methode der Untersuchung anzurathen, und selbst für diese wäre es unzweckmäfsig, sie bei den gewöhnlichen Silicaten anzuwenden, in welchen man keine reducirbaren Metalloxyde zu vermuthen Ursache hat. — Das geschmolzene Glas wird übrigens nach dem Pulvern eben so behandelt, wie das Silicat, das im Platintiegel mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen worden ist.

Die geschmolzene Masse bringt man in eine kleine Porcellanschale und übergiefst sie mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Auch hierbei mufs man zu beobachten nicht unterlassen, ob durch Einwirkung der Säure ein Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken ist, wodurch sich die Gegenwart von Schwefelmetallen zu erkennen giebt. Durch die Behandlung mit Säure löst sich gewöhnlich das Ganze auf; man dampft bis zur Trocknifs zuletzt im Wasserbade ab, befeuchtet die trockne Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure und fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu. Es wird filtrirt; die ausgewaschene Kieselsäure wird durch das Löthrohr auf ihre Reinheit untersucht. Die abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man nun eben so, wie die von der Kieselsäure geschiedene Flüssigkeit, die man durch unmittelbare Zerlegung der Silicate vermittelst Chlorwasserstoffsäure erhalten hat. Man untersucht sie nach der S. 82 gegebenen Anleitung. Da indessen gewöhnlich nur die S. 161 erwähnten Bestandtheile in derselben enthalten sind, so kann man folgenden Gang dabei einschlagen:

Es ist anzurathen, zuerst zu der sauren Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser zu setzen, um zu sehen, ob dadurch Schwefelmetalle gefällt werden. Es scheiden sich bisweilen auch selbst bei den in der Natur vorkommenden Silicaten äufserst geringe Spuren von denselben ab, die aber hinlänglich sind, um sie der Prüfung vermittelst des Löthrohrs unterwerfen zu können *). Es ist diese Bestimmung kleiner Spu-

*) Bei Gegenwart von Eisenoxyd wird aus der Flüssigkeit Schwefel ausgeschieden, der weiter untersucht werden mufs, besonders wenn er eine bräunliche

ren von Metalloxyden in Silicaten oft in geologischer Hinsicht von Wichtigkeit, und daher nicht zu unterlassen.

Es wird darauf erhitzt, um den freien Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und dann Salpetersäure oder Chlorwasser hinzugefügt, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Flüssigkeit wird durch Ammoniak übersättigt und das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen entfernt. Es werden dadurch Eisenoxyd und Thonerde gefällt; der Niederschlag wird mit Kali- oder Natronhydrat behandelt (S. 90). Zu der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit fügt man Oxalsäure, um die Kalkerde zu fällen, und zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Lösung phosphorsaures Natron und Ammoniak. Die gefällte oxalsaure Kalkerde- und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia werden auf einen Gehalt von Manganoxydul durch das Löthrohr geprüft (S. 42).

Will man das Silicat auf Alkalien untersuchen, so darf man es selbstverständlich nicht mit kohlensaurem Kali-Natron zersetzen. Man kann dazu nur die Silicate anwenden, welche unmittelbar durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt worden sind. Dann fällt man in der von der oxalsauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit die Magnesia nicht durch phosphorsaures Natron, sondern trennt dieselbe von den Alkalien nach der S. 97 angegebenen Methode.

Die nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbaren Silicate werden durch Fluorwasserstoffsäure, durch Fluorammonium oder durch eine Mengung von kohlensaurer Kalkerde und Chlorammonium zersetzt. Diese Methoden der Zersetzung sind ausführlich im zweiten Theile dieses Werkes beschrieben.

Von der Auffindung der selteneren, oft in gröfserer Menge in den Silicaten vorkommenden Bestandtheile kann hier nicht die Rede sein. Es sollen hier nur die Stoffe berücksichtigt werden, die gewöhnlich nur in kleinen Mengen, aber sehr häufig in natürlichen Silicaten und in Schlacken vorkommen, so dafs man diese darauf untersuchen mufs. Es sind dies Titansäure, Borsäure, Chlor, Fluor, Schwefel, Kohle, Zinnoxyd und Chromoxyd.

Titansäure. — Sie findet sich theils als wesentlicher Bestandtheil im Titanit, im Yttrotitanit, im Tschewkinit und im Schorlamit, theils in unwesentlichen Mengen in sehr vielen Silicaten. In diesen Silicaten wird die Titansäure nicht nur bei qualitativen, sondern auch bei quantitativen Untersuchungen gewöhnlich oder doch sehr häufig übersehen oder vernachlässigt.

Man findet die Titansäure nicht an einer, sondern, auch bei sehr kleinen anwesenden Mengen, an mehreren Stellen, namentlich bei der Kieselsäure, und in dem durch Ammoniak entstandenen Nieder-

Farbe haben sollte. Man verbrennt ihn mit dem Filtrum in einem kleinen Porcellantiegel und behandelt den Rückstand mit Flüssen vermittelst des Löthrohrs.

schlage der Thonerde und des Eisenoxyds. Man behandelt die Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Platinschale und erhitzt sie so lange, bis ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt hat; es wird darauf Wasser mit Vorsicht hinzugefügt und die dadurch entstehende Erhitzung möglichst gemildert. Man filtrirt und bringt die verdünnte Flüssigkeit zum Kochen; es wird durch längeres Kochen unter Erneuerung des verdampften Wassers die Titansäure gefällt. Sollte man zu viel Schwefelsäure angewandt haben, so werden Spuren von Titansäure aus der schwefelsauren Lösung nicht gefällt; man mufs dann die Flüssigkeit in einer Platinschale concentriren und den gröfsten Theil der Schwefelsäure abrauchen.

Der noch feuchte Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei man ebenfalls einen Ueberschufs derselben vermeidet, und darauf nach hinlänglicher Verdünnung mit Wasser längere Zeit gekocht, wobei das verdampfte Wasser erneuert werden mufs. Enthielt der Niederschlag viel Eisenoxyd, so fügt man während des Kochens von Zeit zu Zeit etwas von einer Lösung von schweflichter Säure hinzu; war er weifs, und bestand er daher fast nur aus Thonerde, so ist der Zusatz von schweflichter Säure nicht nöthig. Die durch Kochen gefällte Titansäure kann auch bei Anwendung von schweflichter Säure etwas Eisenoxyd enthalten, wenn viel von demselben im Niederschlage vorhanden war; indessen doch bei genommener Vorsicht nur so wenig, dafs man die Titansäure nach Auflösung in Phosphorsalz durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr erkennen kann (S. 51).

Es ist zu bemerken, dafs in kieselhaltigen Verbindungen, in welchen Titansäure selbst einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, dieselbe durch das Löthrohr schwer zu entdecken ist. So kann man z. B. beim Titanit, wenn man ihn in Borax auflöst, durch Blasen mit der innern Flamme die Titanfarbe nicht hervorbringen (S. 52); es gelingt dies nur, wenn man den Titanit mit Phosphorsalz behandelt. Im Tschewkinit, in welchem aufser Titansäure und Eisenoxyd viel Ceroxyd vorkommt, kann man sich durch blofse Löthrohrversuche nicht von der Gegenwart der Titansäure überzeugen; es kann dies nur auf nassem Wege geschehen.

Borsäure. — Man findet die Gegenwart derselben durch die grüne Färbung der Flamme mit oder ohne Hülfe des Löthrohrs (S. 36). — Sind die Silicate durch Chlorwasserstoffsäure aufschliefsbar, so wird durch die von der Kieselsäure geschiedene Flüssigkeit bei Gegenwart von Borsäure das Curcumapapier rothbraun gefärbt (S. 69).

Chlor. — Aufserordentlich kleine Spuren von Chlor finden sich in sehr vielen Mineralien, auch in den Silicaten, namentlich in denen, die auf nassem Wege entstanden sind. Der Chlorgehalt ist aber so

unbedeutend, dafs er oft kaum zu entdecken ist. Gröfsere Mengen von Chlor findet man vermittelst des Löthrohrs durch Phosphorsalz und Kupferoxyd auf eine Weise, wie dies später bei dem Verhalten des Chlors gegen Reagentien gezeigt wird. Ist das Silicat durch Säuren zersetzbar, so behandelt man es mit Salpetersäure und findet in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd. Ist das Silicat durch Säuren nicht zersetzbar, so schmelzt man es mit kohlensaurem Kali-Natron, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und Salpetersäure, läfst absetzen, filtrirt, und findet in der filtrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart des Chlors.

Fluor. — Dasselbe ist in den Silicaten sehr verbreitet, gewöhnlich als ein geringer unwesentlicher, in vielen Fällen aber auch als ein wesentlicher Bestandtheil. Wenn auch die Silicate durch Säuren leicht zersetzbar sind, so kann man die Gegenwart des Fluors nur schwer auf die gewöhnliche Weise durch Aetzung des Glases erkennen, da Schwefelsäure aus solchen Silicaten Kieselfluorwasserstoffsäure austreibt, die das Glas nicht deutlich ätzt. Die Gegenwart des Fluors wird aber leicht erkannt durch die Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure, wenn die sauren Dämpfe in Wasser geleitet werden, wie weiter bei dem Verhalten der Kieselfluormetalle gegen Reagentien erwähnt ist. Wenn die Silicate neben sehr kleinen Mengen von Fluor auch Wasser enthalten, so kann man die Gegenwart des Fluors auf die S. 12 beschriebene Methode leicht erkennen. Sonst findet man das Fluor auf die S. 21 und S. 26 beschriebene Weise auch in solchen Fluorverbindungen, die sich nicht durch Erhitzen mit Säuren zersetzen lassen.

Schwefel und Schwefelsäure. — Der Schwefel findet sich in einigen unlöslichen Silicaten und Schlacken an Metalle so gebunden, dafs er durch Säuren als Schwefelwasserstoff ausgeschieden wird, der leicht durch den Geruch und auch daran zu erkennen ist, dafs dadurch ein mit Bleizucker oder mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetes Papier gebräunt wird. Man findet vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Schwefels, wenn man das Silicat mit Soda schmelzt, auf die S. 67 beschriebene Weise, wobei zu bemerken ist, dafs man den Schwefel sicherer durch Soda und Silberblech nachweist, als vermittelst einer Perle von Soda und Kieselsäure oder von Soda allein, wenn die Kieselsäure des Silicats hinreichend ist, um mit Soda eine Perle geben zu können. Denn wenn in dem Silicate bedeutende Mengen eines eigentlichen Metalls enthalten sind, so glückt es nicht immer, eine deutliche Reaction auf Schwefel hervorzubringen. Dies ist namentlich bei dem Helvin der Fall, bei welchem der grofse Mangangehalt in dieser Hinsicht hinderlich ist.

Die Schwefelsäure, die in einigen Silicaten vorkommt *), wird vermittelst des Löthrohrs auf dieselbe Weise gefunden, wie der Schwefel. Ist das Silicat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, so zeigt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch einen Niederschlag vermittelst Chlorbaryum. Ist das Silicat durch Säuren nicht zersetzbar **), so wird dasselbe durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron und sodann durch Chlorwasserstoffsäure, wie oben angegeben, zersetzt; in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Sind in Silicaten ein Schwefelmetall und ein schwefelsaures (oder ein unterschweflichtsaures) Salz zugleich enthalten, wie im Hauyn und Lusurstein und besonders in dem künstlich dargestellten Ultramarin, so überzeugt man sich zuerst durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermittelst Chlorwasserstoffsäure von der Gegenwart des Schwefelmetalls, und nach der Zersetzung in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum von der der Schwefelsäure. Um überhaupt zu sehen, ob der Schwefel als Schwefelmetall, oder als schwefelsaures Salz im Silicat enthalten ist, kocht man dasselbe in gepulvertem Zustande mit etwas Kali- oder Natronhydrat, erhitzt so lange, bis das Wasser fast verdampft ist, fügt Wasser hinzu und filtrirt. In die filtrirte Flüssigkeit bringt man ein Silberblech; bei Gegenwart einer Schwefelverbindung wird dasselbe nach einiger Zeit gebräunt oder geschwärzt.

Kohle und Kohlensäure. — Die einzige in der Natur vorkommende Verbindung, welche Kohle in bedeutender Menge enthält, ist Pyrorthit. In diesem kann man die Gegenwart der Kohle schon daran erkennen, dafs er, wenn er gelinde durch das Löthrohr erhitzt und dann an einer Stelle geglüht wird, Feuer fängt, und von selbst wie Zunder zu glimmen fortfährt, ohne jedoch Flamme oder Rauch zu geben, worauf das Mineral weifs oder weifsgrau wird; auch wenn der Pyrorthit mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird, so geschieht eine Verpuffung, wie durch andere kohlehaltige Substanzen. — Kleine oder gröfsere Mengen von Kohle enthält der Thonschiefer, der Zeichenschiefer, der Alaunschiefer und der bituminöse Mergelschiefer, letzterer in oft sehr bedeutenden Mengen, und diese Substanzen verdanken ihre schwarze Farbe der eingemengten Kohle. Die Kohle in

*) Sie kommt in Nosean, Hauyn, Itterit und Lasurstein vor, welche alle durch Säuren leicht zersetzt werden. Der Nosean enthält schwefelsaures Natron, der Hauyn und der Lasurstein schwefelsaure Kalkerde. Durch blofses Wasser, besonders durch kochendes, kann man diese schwefelsauren Salze aus den genannten Silicaten ausziehen; ob ganz vollständig, ist nicht untersucht worden.

**) Silicate dieser Art, welche zugleich Schwefelsäure enthalten, sind indessen bis jetzt noch nicht bekannt.

diesen Verbindungen ist nicht eine so reine Kohle als im Pyrorthit, sondern mehr ein Bitumen.

Sehr kleine Mengen von Kohle, oder vielmehr von organischen kohlehaltigen Substanzen finden sich in sehr vielen kieselsauren Verbindungen und sind Ursache, dafs diese sich schwarz färben, wenn sie in einem bedeckten Tiegel geglüht werden. Die schwarze Farbe verschwindet beim Glühen an der Luft, indem die Kohle verbrennt. In einem kleinen Kölbchen über der Lampe erhitzt, riechen sie brenzlich, oft nach Petroleum. Es ist dies besonders bei kieselsauren Verbindungen der Fall, die viel Magnesia und zugleich Wasser enthalten, wie Speckstein, Meerschaum, Picrosmin, Pyrallolith, Serpentin, Agalmatolith, Pimelith, Chondrodit und Kupholith.

Man kennt nur eine chemische Verbindung eines kohlensauren Salzes mit einem Silicate, dies ist der Cancrinit. Er wird von allen verdünnten Säuren unter starkem Brausen zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, und gelatinirt erst, wenn man die Lösung erhitzt oder lange stehen läfst. — In mehreren andern kieselsauren Verbindungen ist zwar Kohlensäure enthalten, jedoch in den meisten Fällen in Folge einer mechanischen Einmengung von kohlensaurer Kalkerde, oder von anderen kohlensauren Verbindungen; sie brausen daher, wenn sie in gepulvertem Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen werden. Es ist diese Einmengung in den meisten Fällen eine Folge einer langsamen Zersetzung, der alle Silicate, welche Kalkerde enthalten, unterworfen sind.

Zinnoxyd. — Es ist, oft in Gemeinschaft mit Blei- und Kupferoxyd, in sehr kleinen Mengen in vielen Silicaten enthalten, aus welchen man es oft durch Reduction vermittelst Soda mit einem Zusatz von Borax auf Kohle durchs Löthrohr erhalten kann (S. 45). Hat man nach Abschlämmung der Kohle Zinn (wenn auch mit etwas Kupfer und Blei legirt) erhalten, so kann man, wenn die Menge desselben nicht gar zu unbedeutend ist, dasselbe zu einer Phosphorsalzperle setzen, die eine geringe Menge von Kupferoxyd aufgelöst enthält, dieses wird dadurch durch einmaliges Erhitzen in der äufsern Flamme zu Oxydul reducirt.

Chromoxyd. — Als wesentlicher Bestandtheil kommt das Chromoxyd im Kalkchromgranat vor, in welchem man die Gegenwart desselben durch Schmelzen mit Borax oder Phosphorsalz durchs Löthrohr findet. Als geringer unwesentlicher Bestandtheil aber kommt das Chromoxyd in mehreren Silicaten vor, aber ungeachtet seiner geringen Menge färbt es dieselben sehr charakteristisch, und zwar auf zweierlei Art. Einige sind durch geringe Mengen von Chromoxyd röthlich violett oder blutroth gefärbt, wie der Rubin, Spinell, Pyrop, andere aber schön grün, wie der Smaragd von Peru. Erstere werden durch das blofse

Erhitzen dunkler und endlich schwarz und undurchsichtig; wenn man sie dann aber gegen das Tageslicht hält, so erscheinen sie bei der Abkühlung erst schön dunkelgrün, werden darauf gelblich und farblos, und bei völliger Abkühlung endlich sind sie so roth, wie vor dem Versuch. Man kann die Gegenwart des Chromoxyds in diesen Mineralien schon durchs Löthrohr finden; sie geben mit Borax oder Phosphorsalz behandelt eine Perle, die im Reductionsfeuer besonders nach dem Erkalten grün erscheint. — Von den Smaragden ist es fast nur der aus Peru, in welchem man durch das Löthrohr einen Chromgehalt entdecken kann. Der schön grün gefärbte Smaragd von Neu-Granada enthält aufser etwas Wasser eine sehr kleine Menge einer organischen Substanz (wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff), welche (und nicht der Chromgehalt) nach Lewy die Ursache der grünen Färbung sein soll. — Aufserdem finden sich kleine Mengen von Chromoxyd in einigen Arten des Serpentins, namentlich in dem von Zöblitz, und im Schillerspath. Diese geringe Menge von Chrom kann, wenn zugleich viel Eisenoxyd im Silicate enthalten ist, nicht immer deutlich durch das Löthrohr erkannt werden.

Untersuchung der Mineralwasser.

Die in den Mineralwassern, den Salzsoolen, dem Meerwasser und den Brunnenwassern gefundenen Salze enthalten besonders folgende Basen und Säuren: Natron, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxydul als Basen, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure als Säuren, und Schwefel so wie Chlor an ein Metall der genannten Basen gebunden.

In manchen Mineralwassern hat man noch folgende Bestandtheile gefunden: Kali, Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Baryterde, Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd, Salpetersäure, schweflichte Säure, unterschweflichte Säure, Phosphorsäure, Borsäure, so wie Fluor, Brom und Jod an Metalle gebunden. Mehrere dieser Bestandtheile sind nur in äufserst kleinen Mengen in den Mineralwassern enthalten. Aufserdem kommen in manchen Mineralwassern gewisse organische Bestandtheile vor.

Die Mineralwasser bilden oft, da wo das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, Absätze, welche dadurch abgeschieden werden, dafs entweder gewisse Bestandtheile sich höher oxydiren, oder andere, die in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst sind, durch die Verflüchtigung der letzteren unlöslich werden.

Zu den durch Oxydation entstandenen Absätzen gehören die sogenannten Eisenocher, die vorzugsweise aus Eisenoxydhydrat oder sehr basischen Eisenoxydsalzen bestehen, in denen man aber sehr kleine

Mengen von Arsenik, wie auch Antimon, Zinn, Kupfer und Blei gefunden hat, welche sämmtlich in dem Mineralwasser aufgelöst sein mufsten. In diesen Absätzen finden sich auch noch öfters organische Bestandtheile.

Durch Verflüchtigung der Kohlensäure entstehen namentlich die Absätze von kohlensaurer Kalkerde, welche sich aus den an freier Kohlensäure reichen Mineralwassern in dem Maafse absetzen, als diese sich verflüchtigt. Besonders wenn das Wasser eine hohe Temperatur hat, setzen sie sich in beträchtlicher Menge ab, wie z. B. aus dem Carlsbader Wasser. Sie enthalten aufser der kohlensauren Kalkerde noch Eisenoxyd, sehr kleine Mengen von Fluor, Phosphorsäure, Thonerde, Strontianerde, Eisenoxyd und Manganoxydul, so wie auch nicht ganz unbedeutende Mengen von Arsenik, dessen Gegenwart im Carlsbader Wasser nicht direct nachgewiesen ist.

Bei der qualitativen Untersuchung der Mineralwasser ist es im Allgemeinen zweckmäfsig, zuerst die Stoffe aufzusuchen, welche darin in gröfserer Menge sich finden, und dann erst die kleinen Mengen der seltener vorkommenden Bestandtheile.

Beabsichtigt man nach der qualitativen Untersuchung des Mineralwassers eine quantitative Analyse anzustellen, so können durch letztere mehrere der in sehr kleinen Mengen vorkommenden Substanzen bestimmt werden, deren Auffindung bei der qualitativen Untersuchung dieselbe unnützer Weise sehr erschweren würde.

Die Auffindung der Hauptbestandtheile eines Mineralwassers ist aber mit keinen Schwierigkeiten verbunden und kann in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden.

Man nimmt zur Nachweisung jedes Bestandtheils fast immer eine neue Menge des Wassers, wenn man, wie dies am häufigsten der Fall ist, grofse Mengen desselben anwenden kann, und verfährt auf folgende Weise:

Auffindung der Säuren. — Man setzt zu dem Wasser frisch bereitete blaue Lackmustinctur in kleiner Menge (einige Tropfen). Verändert sich die blaue Farbe ins Röthliche, so zeigt dies gewöhnlich die Gegenwart freier Kohlensäure im Mineralwasser an. Man überzeugt sich davon noch bestimmter, wenn man eine gleiche Menge der blauen Lackmustinctur zu einem vorher längere Zeit gekochten Theile des Mineralwassers setzt. Rührte die bei der anderen Probe entstandene Röthe von freier Kohlensäure her, so wird dieselbe bei dem gekochten Wasser nicht erfolgen. Auch wird dann oft schwach geröthetes Lackmuspapier vom gekochten Wasser gebläut.

Man findet die freie Kohlensäure in dem Wasser auch noch auf die Weise, dafs man zu einem Theil des Mineralwassers Kalkwasser in geringer Menge hinzusetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, wel-

cher durch eine gröfsere Menge von hinzugesetztem Mineralwasser wieder verschwindet, so ist dies ein Beweis von freier Kohlensäure, oder von zweifach-kohlensaurem Alkali. Die meisten Mineralwasser enthalten die Kohlensäure mit Alkalien und Erden zu zweifach-kohlensauren Salzen verbunden, aber aufserdem häufig freie Kohlensäure. Die letztere entdeckt man auf die angegebene Weise durch Lackmustinctur. Sind blofs zweifach-kohlensaure Salze ohne freie Kohlensäure vorhanden, so erfolgt eine Röthung der Lackmustinctur nicht. Ein Mineralwasser, welches viele freie Kohlensäure enthält, braust, wenn es geschüttelt oder auch nur sehr wenig erwärmt wird.

Fehlen im Wasser die zweifach-kohlensauren Alkalien, und enthält dasselbe nur zweifach-kohlensaure Erden (Kalkerde und Magnesia), aber keine freie Kohlensäure, so verschwindet der durch Kalkwasser in dem Mineralwasser entstandene Niederschlag durch einen bedeutenden Zusatz des Wassers nicht.

Zu einem anderen Theil des Wassers setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum und etwas freie Chlorwasserstoffsäure, um die Flüssigkeit sauer zu machen. Bei Gegenwart eines schwefelsauren Salzes im Mineralwasser entsteht dadurch eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Zu einem Theil des Wassers wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, zu welcher man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat. Durch einen weifsen Niederschlag oder durch eine weifse Trübung wird dann in dem Wasser die Gegenwart einer Chlorverbindung angezeigt.

Enthält das Mineralwasser eine auflösliche Schwefelverbindung (ein alkalisches Schwefelmetall) oder Schwefelwasserstoff, so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine braune oder auch schwarze Fällung oder vielmehr Färbung. Auch durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, oder besser von essigsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronhydrat, wird ein schwärzlicher Niederschlag oder eine braune Färbung hervorgebracht. In sehr vielen Fällen ist indessen die Menge der Schwefelverbindung in dem Mineralwasser so aufserordentlich gering, das man oft durch diese so empfindlichen Reagentien keine sichere Ueberzeugung erhält. Für Schwefelwasserstoff ist es eine sichere Probe, wenn man eine grofse Flasche mit dem Mineralwasser bis zur Hälfte anfüllt, dieselbe mit einem Korke verschliefst, an welchem man ein Papier befestigt hat, das mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd getränkt worden ist. Dasselbe wird, oft aber erst nach mehreren Stunden, mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Eine fast gröfsere, oder wenigstens eben so grofse Empfindlichkeit als diese Reagentien gewährt indessen der Geruch, durch welchen man, namentlich an der Quelle selbst, oder auch

wenn man nach dem Schütteln an einer mit dem Mineralwasser nicht ganz angefüllten Flasche riecht, Spuren von Schwefelwasserstoff bemerkt, welche durch die feinsten Reagentien aufzufinden man kaum im Stande ist. — Um bei Gegenwart der Schwefelverbindung eine Chlorverbindung nicht zu übersehen, setzt man zu einem Theil des Wassers, nachdem man es durch verdünnte Schwefelsäure etwas angesäuert hat, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Nach einiger Zeit filtrirt man den etwa ausgeschiedenen Schwefel und setzt zu der filtrirten klaren Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; eine Fällung von Chlorsilber beweist dann die Gegenwart der Chlorverbindung.

Bei Gegenwart von organischen Stoffen in dem zu untersuchenden Wasser wird oft durch salpetersaures Silberoxyd eine röthliche Färbung hervorgebracht. Auch das Meerwasser erhält durch dieses Reagens eine weinrothe Farbe. — Es ist hierbei zu bemerken, dafs in manchem Mineralwasser bei längerem Aufbewahren desselben in verstopften Krügen oder Flaschen sich Schwefelwasserstoff erzeugt. Es rührt dies davon her, dafs die schwefelsauren Salze durch organische Stoffe (auch schon durch die Einwirkung des Korkes) sich in Schwefelmetalle verwandeln, aus denen die freie Kohlensäure etwas Schwefelwasserstoff entbinden kann.

Um die Gegenwart der in höchst geringer Menge in dem zu untersuchenden Wasser enthaltenen Bestandtheile aufzufinden, mufs man einen mehr oder minder beträchtlichen Theil desselben beinahe bis zur Trocknifs abdampfen. Bei vielen Mineralwassern sondert sich dadurch ein unlöslicher Niederschlag ab, der vorzugsweise aus Eisenoxyd und kohlensauren Erden besteht, die in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren, und durch Verdampfen desselben sich abscheiden. Man sucht die seltenen Bestandtheile sowohl in diesem unlöslichen Rückstand, als auch in der concentrirten Lösung.

Um in dem Mineralwasser kleine Mengen von Brom und Jod zu finden, behandelt man den beinahe bis zur Trocknifs (im Wasserbade) abgedampften Rückstand einer bedeutenden Menge des Wassers mit Alkohol, und trennt die Lösung vom Ungelösten, das noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol behandelt werden kann. Von den Auflösungen dampft man bei gelinder Hitze den Alkohol ab, und setzt während des Verdampfens etwas Wasser hinzu, so dafs die aufgelösten Salze nach Verdampfung des Alkohols in Wasser aufgelöst sind. Von dieser Auflösung behandelt man einen Theil in einer zu verschliefsenden Flasche mit Aether und Chlorwasser. Man fügt so viel Aether hinzu, dafs nach dem Schütteln eine dünne Schicht desselben auf der Lösung schwimmt. Durch den Zusatz von etwas Chlorwasser erscheint nach dem Schütteln bei Gegenwart von Brom und

Jod der Aether gelb oder selbst braun gefärbt; bei Abwesenheit derselben erscheint er ungefärbt. Nach längerer Zeit, nach 24 Stunden oder einigen Tagen, verschwindet die gelbe oder bräunliche Farbe des Aethers und derselbe wird wieder farblos, wenn die Färbung von Brom allein herrührt. Durch einen neuen Zusatz von Chlorwasser wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Bei Gegenwart von Jod wird der Aether dunkler gefärbt als durch Brom, und die durch Jod erzeugte braune Färbung verschwindet nicht durch Stehen, sondern erhält sich Monate hindurch. — Wie man ersehen kann, ob Brom und Jod gemeinschaftlich im Mineralwasser enthalten sind, wird erst später bei dem Verhalten beider gegen Reagentien gezeigt *).

Hierbei wird vorausgesetzt, dafs das Mineralwasser ein salinisches ist, in welchem fast nur Chlormetalle und keine oder nur geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten sind; denn nur in solchem Wasser ist Brom oder Jod vorhanden.

Sehr selten enthalten Mineralwasser so viel von Brom- und Jodverbindungen, dafs sie unmittelbar darauf untersucht werden können. Nur in den Mutterlaugen von der Kochsalzbereitung, so wie in einigen salinischen Wassern von hohem specifischen Gewichte, kann das Brom unmittelbar auf die beschriebene Art gefunden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs in keinem Mineralwasser, welches reich an Chlornatrium ist, kleine Spuren von Brom und auch von Jod gänzlich fehlen.

Es ist anzunehmen, dafs in den meisten Fällen das Jod im Mineralwasser als Jodmetall enthalten ist. Es ist jedoch möglich, dafs es darin als jodsaures Salz vorkommt, dessen Gegenwart in den kleinsten Mengen vermittelst Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure auf eine weiter unten beschriebene Weise gefunden werden kann.

P h o s p h o r s ä u r e ist, wenn sie in Mineralwassern vorkommt, nur in sehr kleinen Mengen darin enthalten und, an Thonerde gebunden, in der überschüssigen Kohlensäure des Mineralwassers aufgelöst; sie findet sich fast nur in dem unlöslichen Absatz, den Mineralwasser und auch Brunnenwasser (wenigstens das von Berlin) beim Abdampfen ge-

*) Man kann die Auffindung des Broms und des Jods mit der des L i t h i o n s verbinden. Da die Lithionsalze löslicher in Alkohol sind, als die Salze des Natrons und des Kalis, so können sie gemeinschaftlich mit den alkalischen Brom- und Jodverbindungen vermittelst Alkohols aus dem trocknen Rückstand einer bedeutenden Menge des Mineralwassers ausgezogen werden. Wenn man sich von der Gegenwart des etwa vorhandenen Broms und Jods durch Chlorwasser und Aether überzeugt hat, so wird das Ganze wiederum bis zur Trocknifs abgedampft, und das etwa vorhandene Chlorlithium durch etwas aetherhaltigen Alkohol von den andern alkalischen Chlormetallen getrennt. In der filtrirten Flüssigkeit läfst sich etwa vorhandenes Lithion nachweisen, am leichtesten mit Hülfe des Spectralapparats. Bei dieser Gelegenheit kann auch nach der Gegenwart von Rubidium und Caesium geforscht werden.

ben. Diesen löst man in Salpetersäure auf und prüft die Auflösung durch molybdänsaures Ammoniak auf Phosphorsäure auf eine weiter unten beschriebene Weise, wobei man sich indessen hüten mufs, kleine Mengen von gelöster Kieselsäure mit Phosphorsäure zu verwechseln.

Dieser Absatz ist auch vermittelst Schwefelsäure auf Fluor zu untersuchen. Dies fehlt selten in diesen Absätzen, und ist auch in denen, die Brunnenwasser durch Kochen bildet, enthalten. Wenigstens ist Fluor in dem durch Abdampfen aus dem Brunnenwasser von Berlin erhaltenen Absatz leicht aufzufinden. Es geschieht dies auf eine weiter unten beschriebene Weise, indem man den Absatz mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um durch die dadurch erzeugten sauren Dämpfe Glas zu ätzen. Es ist schwer, sehr kleine Mengen von Fluor nachzuweisen, wenn in dem Absatz zugleich Kieselsäure vorhanden ist. In den alkalischen Mineralwassern, welche Kalkerde enthalten, ist das Fluor als Fluorcalcium enthalten, und dieses ist in der freien Kohlensäure aufgelöst. Beim Erhitzen des Wassers fällt mit den andern Verbindungen, die in der freien Kohlensäure gelöst sind, auch das Fluorcalcium. Da die gelöste Kieselsäure erst beim Abdampfen des Wassers sich ausscheidet, so verunreinigt sie nicht den durch Kochen entstehenden Niederschlag, und in diesem kann daher das Fluor auf die gewöhnliche Weise durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzen von Glas nachgewiesen werden. — Da die Kieselsäure aus den alkalischen Mineralwassern auch durch Ammoniak nicht ausgeschieden wird, so kann das Fluor auch in dem Niederschlage aufgefunden werden, der durch Ammoniak in dem Mineralwasser entsteht. — Wenn der Absatz neben Fluor in der That auch Kieselsäure enthält, so überzeugt man sich mit Sicherheit von der Gegenwart des Fluors, wenn man die durch Schwefelsäure ausgetriebenen sauren Dämpfe in Wasser leitet. Durch Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure verräth sich die Anwesenheit des Fluors. Es ist dieses Verhalten weiter unten bei den Reactionen der Kieselsäure beschrieben.

Borsäure ist in neueren Zeiten in mehreren Mineralwassern gefunden worden. Man erkennt die Gegenwart derselben dadurch, dafs man das Wasser nach einem Zusatz von kohlensaurem Alkali durch Abdampfen stark concentrirt, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und sodann Curcumapapier hineintaucht, das nach dem Trocknen rothbraun gefärbt erscheint. Diese Probe ist empfindlicher als die, den mit kohlensaurem Alkali abgedampften Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol zu übergiefsen, um durch die grüne Farbe des angezündeten Alkohols sich von der Gegenwart der Borsäure zu überzeugen.

Salpetersäure ist, mit Kalkerde und Magnesia verbunden, in dem Brunnenwasser grofser Städte enthalten, namentlich in dem von

Berlin, aber in so kleiner Menge, dafs man nicht unzweideutig die Gegenwart derselben durch die bekannte Probe vermittelst Schwefelsäure und Eisenoxydullösung finden kann (S. 70). Man mufs das Wasser concentriren und von einem etwa entstandenen Absatz abfiltriren, um dann in der filtrirten Flüssigkeit die Anwesenheit der Salpetersäure nachzuweisen *).

Schweflichte Säure findet sich nur in dem Wasser einiger Quellen vulkanischen Ursprunges. In ihrer Auflösung verwandelt sie sich leicht in Schwefelsäure. Man entdeckt sie am leichtesten und unzweideutigsten durch Zink auf eine später erörterte Weise.

In manchen schwefelhaltigen Mineralwassern können neben Schwefelmetallen sich unterschweflichtsaure Salze finden, welche durch Oxydation von jenen entstanden sind. Man entdeckt die Gegenwart derselben am besten durch salpetersaures Silberoxyd, wie später erwähnt wird.

Arsenichte Säure. — Wenn Wasser mit Arsenikkies in Berührung kommt, so wird beim Zutritt der Luft schwefelsaures Eisenoxydul, arsenichte Säure und freie Schwefelsäure gebildet; ein Theil der arsenichten Säure und ein Theil des Eisenoxyduls oxydiren sich zu Arseniksäure und zu Eisenoxyd. Letztere machen dann einen Bestandtheil der ochrigen Absätze des Mineralwassers aus. Man findet die arsenichte Säure im Mineralwasser durch Schwefelwasserstoff, und es wird weiter unten gezeigt, wie in den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, so wie in den ochrigen Absätzen einiger Mineralwasser nicht nur das Arsenik bestimmt werden kann, sondern auch noch andere Metalle, die aus den in der Natur vorkommenden Verbindungen derselben mit Schwefel auf ähnliche Weise wie das Arsenik durch Wasser mit Hülfe von Kohlensäure und des Sauerstoffs der Luft aufgelöst werden.

Kieselsäure ist in sehr vielen Mineralwassern, besonders den sogenannten alkalischen, enthalten. Sie findet sich in dem Absatze, der in ihnen durch Verdampfen entsteht. Wird derselbe in einer Säure aufgelöst, das Ganze im Wasserbade abgedampft, und die abgedampfte Masse mit einer Säure befeuchtet, so bleibt die Kieselsäure ungelöst

*) Das Regen- und das Schneewasser enthält nach Schönbein salpetrichte Säure. Um sich von der Gegenwart derselben zu überzeugen, setzt man zu dem Wasser etwas Stärkekleister, eine sehr kleine Menge von Jodkalium und darauf verdünnte Schwefelsäure. Bei Gegenwart der salpetrichten Säure zeigt sich sogleich eine Bläuung. Erscheint dieselbe aber erst nach einiger Zeit, so beweist sie die Gegenwart der Salpetersäure. — Will man das im Mineralwasser enthaltene Chlorcalcium und Chlormagnesium von der salpetersauren Kalkerde und Magnesia scheiden, um sich zu überzeugen, ob diese Salze gleichzeitig im Mineralwasser enthalten sind, so fügt man zu dem Wasser feuchtes kohlensaures Silberoxyd, wodurch die Chlormetalle gänzlich als Chlorsilber und kohlensaure Oxyde gefällt werden, und die salpetersauren Salze aufgelöst bleiben.

zurück, wenn die Masse mit Wasser übergossen wird. Die Kieselsäure wird vor dem Löthrohr vermittelst Phosphorsalz (S. 48) und Soda (S. 41) geprüft. Sie kann in seltenen Fällen etwas schwefelsaure Baryterde oder Strontianerde enthalten. — Ein Theil der Kieselsäure ist in den Mineralwassern als Infusionsthiere mit Kieselpanzern enthalten.

Auffindung der Basen. — Was nun die Basen betrifft, so findet man die Kalkerde, indem man zu dem Mineralwasser eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Ammoniak setzt, wodurch bei Anwesenheit derselben ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde erzeugt wird. Es ist anzurathen, vorher etwas reines Chlorammonium zu dem Wasser hinzuzufügen, ehe man durch oxalsaures Alkali die Gegenwart von Kalkerde aufsucht. Sind nur sehr kleine Mengen von Kalkerde in dem Wasser, so bildet sich die Fällung der oxalsauren Kalkerde erst nach einiger Zeit.

Zu der von der gefällten oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fügt man darauf eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies Ammoniak. Bei Gegenwart von Magnesia bildet sich dann ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Beide Niederschläge, die oxalsaure Kalkerde und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia werden auf einen geringen Mangangehalt durch das Löthrohr geprüft (S. 42).

Es ist wichtig, im Mineralwasser die Gegenwart auch der kleinsten Spur von Eisen zu erweisen, da von diesem oft die medicinischen Wirkungen des Wassers abgeleitet werden. Einen gröſseren Eisengehalt findet man schon, wenn man zu dem Wasser Schwefelammonium hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird. Man behandelt am besten das Mineralwasser mit jenem Reagens in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, und in welcher das Schwefeleisen sich gut absetzt. Dann gieſst man die Flüssigkeit ab und filtrirt das Schwefeleisen, um es, wenn die Menge desselben sehr gering ist, vor dem Löthrohr untersuchen zu können, weil es in manchen Fällen noch andere Stoffe enthalten kann, und zwar, wiewohl sehr selten, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelkupfer und Thonerde (oder vielmehr phosphorsaure Thonerde).

Bei kleinen Mengen von Eisen erhält man durch Schwefelammonium oft nur eine grüne Färbung, und es setzt sich auch nach langer Zeit, selbst in einer verkorkten Flasche keine schwarze Fällung ab. So geringe Spuren von Eisen entdeckt man leichter durch Kaliumeisencyanid (unzweideutiger ist indessen jedenfalls die Erkennung der kleinsten Mengen von Eisen durch Reagentien, welche selbst kein Eisen enthalten). Man macht das frisch geschöpfte Wasser zuvor etwas sauer und fügt eine geringe Menge von dem Reagens hinzu. Es entsteht dann eine blaue Färbung von Berlinerblau (S. 66). In

einem frisch geschöpften Wasser ist das Eisen fast immer als Eisenoxydul und zwar in den meisten Fällen als kohlensaures Eisenoxydul enthalten und kann deshalb durch Kaliumeisencyanid entdeckt werden. Wird das Wasser gekocht oder abgedampft, so oxydirt sich das Oxydul zu Oxyd und ist dann meistentheils in dem unlöslichen Absatz enthalten. Das von demselben abfiltrirte Wasser giebt gewöhnlich weder durch Kaliumeisencyanür noch durch Kaliumeisencyanid Berlinerblau. Erhält man aber doch durch Kaliumeisencyanür eine blaue, so wie durch Rhodankalium eine blutrothe Färbung, so war das Eisenoxydul an eine andere Säure als an Kohlensäure gebunden, und ist zwar durchs Abdampfen oxydirt, aber nicht vollständig abgeschieden worden, was aber gewifs nur selten der Fall sein wird, da aus neutralen verdünnten Auflösungen der gröfste Theil des Eisenoxyds, auch wenn dasselbe an starke Säuren gebunden ist, durch Kochen als ein basisches Salz gefällt wird.

Eine höchst geringe Spur von Eisenoxydul läfst sich sehr gut in dem frisch geschöpften Mineralwasser durch einige Tropfen von Galläpfelaufgufs erkennen. Es entsteht dadurch eine violette Färbung, doch nur, wenn das Wasser ein sogenanntes alkalisches ist und Bicarbonate von Alkalien oder von Kalkerde enthält. Ist dies nicht der Fall, so mufs man, um die Reaction bei einer höchst geringen Menge von Eisenoxydul zu erhalten, etwas von einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali hinzufügen. Auch die einfach-kohlensauren Alkalien oder die Hydrate der Alkalien bringen denselben Erfolg hervor, nur ist nicht zu übersehen, dafs letztere allein schon, ohne Anwesenheit von Eisenoxydul, eine röthliche oder grünliche Färbung durch Galläpfelaufgufs hervorbringen können. — Erhält man in einem Mineralwasser, das nicht zu den alkalischen gehört, auch ohne Zusetzen einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali eine schwarz violette Färbung, so ist die Menge des in demselben enthaltenen Eisenoxyduls oder Eisenoxyds nicht unbedeutend.

Durch Kochen und Abdampfen bildet sich in eisenhaltigen Mineralwassern ein ocherartiger Absatz, der das Eisen als Eisenoxyd enthält. Ein ähnlicher Absatz hat sich gewöhnlich in dem Wasser der Mineralquellen schon gebildet, wenn dasselbe mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist. In diesen Absätzen ist aufserdem noch Kieselsäure enthalten und oft auch Kalkerde und seltenere Bestandtheile, deren S. 170 schon Erwähnung gethan ist. Selbst sehr kleine Mengen von Arsenik und anderen Metallen sind in diesen Absätzen gefunden. Wie sie am besten zu untersuchen sind, wird im zweiten Theile des Werks bei der quantitativen Untersuchung der Mineralwasser erörtert werden.

Ist das eisenhaltige Wasser ein sogenanntes alkalisches Mineral-

wasser, so werden beim Abdampfen neben Eisenoxyd oft Kalkerde, Magnesia, ferner auch Strontianerde und Thonerde, gröfstentheils an Kohlensäure oder auch an kleine Mengen von Phosphorsäure (und an Fluor) gebunden, abgeschieden, welche Verbindungen in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren. Sehr kleine Mengen von Strontianerde sind schwer ohne Hülfe des Spectralapparats in diesem Absatz zu entdecken. Man findet dieselbe, wenn man den Absatz in Chlorwasserstoffsäure löst und zu der concentrirten und filtrirten Lösung eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde hinzufügt. Nach längerer Zeit bildet sich dann eine Fällung von schwefelsaurer Strontianerde, die durch das Löthrohr, besser vermittelst des Spectralapparats (S. 37), geprüft werden mufs. Enthält das Mineralwasser kohlensaure und zugleich schwefelsaure Alkalien, so können in dem Absatz die Kalkerde und die Strontianerde nur als kohlensaure Salze, nicht als schwefelsaure, enthalten sein. Die Baryterde hingegen findet sich, wenn sie zugegen sein sollte, in dem Absatze, namentlich in dem von der Natur an der Quelle gebildeten, nur als schwefelsaure Baryterde. So hat sich aus dem Mineralwasser von Carlsbad schwefelsaure Baryterde krystallisirt abgesetzt, während das Wasser selbst keine Baryterde enthält, wohl aber neben vieler kohlensaurer Kalkerde eine geringe Menge von kohlensaurer Strontianerde.

Die kleinen Mengen von Strontianerde und von Baryterde, welche in dem Absatze enthalten sein können, werden durch Anwendung des Spectralapparates selbst bei Gegenwart von gröfseren Mengen von Kalkerde sicherer aufgefunden, als dies sonst durch chemische Reagentien geschehen kann.

Setzt man zu einem Theil des Mineralwassers, welches, aufser Eisenoxydul, Kalkerde und die genannten Basen enthält, Ammoniak, so werden fast dieselben Bestandtheile wie durch Kochen niedergeschlagen. Es wird namentlich durch Ammoniak aus jedem Brunnenwasser, welches kohlensaure Kalkerde in Kohlensäure aufgelöst enthält, dieselbe gefällt. Die Fällung erfolgt indessen erst nach einiger Zeit, da sich die Kohlensäure nur langsam mit dem Ammoniak verbindet.

Einen besondern Theil des Mineralwassers benutzt man zur Prüfung auf feuerbeständige Alkalien. Bei Abwesenheit von Magnesia hat diese Prüfung keine Schwierigkeiten. Man wendet dazu am besten das Wasser an, welches durch Abdampfen concentrirt und von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt ist. Durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak fällt man die Kalkerde, erhitzt vor dem Filtriren, dampft die von der gefällten oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab und glüht die trockene Masse. Man erhält als Rückstand die Alkalien entweder an Schwe-

felsäure oder an Kohlensäure gebunden, oder als alkalische Chlormetalle, oder als Gemenge von diesen Salzen. Das gewöhnliche in den Mineralwassern enthaltene Alkali ist Natron, doch sind oft kleine Quantitäten von Kali, und selbst von Lithion in dem Wasser enthalten. Die Gegenwart des Kalis im Natron entdeckt man auf die S. 35, die des Lithions auf die S. 33 angeführte Weise.

Bei Gegenwart von Magnesia fällt man dieselbe durch Barytwasser, scheidet in der filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak oder besser durch Schwefelsäure ab, und verfährt überhaupt so, wie es S. 98 erörtert ist.

Wenn die Untersuchung nicht beeilt zu werden braucht, so trennt man die Alkalien von der Magnesia nach der oben S. 99 angegebenen Methode durch kohlensaures Ammoniak. Nachdem die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt ist, wird die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und darauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welchem reines Ammoniak hinzugefügt worden ist, versetzt, worauf durch längeres Stehen die Magnesia abgeschieden wird, während die Alkalien aufgelöst bleiben und durch Abdampfen und Glühen des Rückstands erhalten werden können. Die Gegenwart des Lithions findet man in diesem Rückstand vermittelst des Spectralapparats; es ist auch schon oben bemerkt worden, wie man es bei Gegenwart der andern Alkalien erkennen kann.

Man kann zur Auffindung des Ammoniaks, das sich bisweilen in den Mineralwassern findet, eine neue Menge des Wassers anwenden. Man dampft diese sorgfältig bei sehr gelinder Hitze beinahe bis zur Trocknifs ab, nachdem man sie vorher mit reiner Chlorwasserstoffsäure übersättigt hat, und vermischt die abgedampfte Masse mit Kalihydrat, um durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, oder durch den Geruch die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Ist indessen die Menge des Ammoniaks in dem Mineralwasser sehr gering, und hält man es für nöthig, bei der qualitativen Untersuchung sich von der Gegenwart desselben zu überzeugen, so verfährt man sicherer auf folgende Weise: Man bringt eine bedeutende Menge des Wassers in eine tubulirte Retorte, verbindet den Hals derselben mit einem Kühlapparate und einer Vorlage, die etwas Chlorwasserstoffsäure enthält, deren Menge jedoch etwas mehr betragen mufs, als nöthig ist, um das Ammoniak des Wassers zu sättigen. Durch den Tubus bringt man sodann eine Lösung von Natronhydrat, und erhitzt die Retorte so lange, bis ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Man braucht indessen kaum so lange zu destilliren, denn das Ammoniak verflüchtigt sich schon vollständig mit dem zuerst

überdestillirenden Wasser. Das Destillat wird im Wasserbade durch Abdampfen concentrirt und der Rückstand auf Ammoniak untersucht. In einem alkalischen Mineralwasser, in welchem kohlensaure Alkalien enthalten sind, kann das Ammoniak nur als kohlensaures enthalten sein, und dann kann es durch blofse Destillation ohne einen Zusatz von Natronhydrat verflüchtigt werden. Ist das Mineralwasser ein sogenanntes salinisches Mineralwasser, enthält es keine oder nur sehr unbedeutende Mengen von kohlensauren Alkalien und dabei sehr geringe Mengen eines ammoniakalischen Salzes, so thut man besser, das Wasser nach dem Zusetzen von etwas Chlorwasserstoffsäure zu einem geringen Volumen durch Abdampfen zu concentriren und den concentrirten Rückstand zur Auffindung des Ammoniaks auf die beschriebene Weise zu benutzen.

Die Mineralwasser enthalten, aufser Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (und schweflichter Säure), oft noch andere gasförmige Stoffe aufgelöst; diese sind vorzüglich Sauerstoffgas und Stickstoffgas, jedoch enthalten die Mineralwasser in den meisten Fällen eine geringere Menge davon, als die gewöhnlichen Brunnenwasser. Sowohl das Sauerstoffgas als das Stickstoffgas kann durch anhaltendes Kochen aus den Mineralwassern entfernt, aufgefangen und untersucht werden.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthalten die Mineralwasser sehr häufig noch organische Stoffe aufgelöst, welche Ursache sind, dafs das Wasser sich beim Abdampfen zuletzt gelblich färbt, und die abgedampfte Masse beim Erhitzen schwärzlich oder schwarz wird. Die organischen Stoffe sind in vielen Fällen, nach Berzelius, Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils mit Alkalien verbunden als Salze in dem Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt sich in dem Absatze finden. In mehreren Mineralwassern sind nach Scherer auch flüchtige Säuren, namentlich Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure enthalten.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

Bei qualitativen chemischen Untersuchungen ist es nothwendig, sich eine vollständige Kenntnifs von dem Verhalten der bei diesen Untersuchungen vorkommenden Substanzen gegen Reagentien zu verschaffen. Es soll daher in der folgenden Abtheilung des Werkes von dem Verhalten der einfachen Körper und ihrer einfachen Verbindungen gegen die wichtigsten Reagentien gehandelt werden; es sollen indessen nur diejenigen Reagentien hervorgehoben werden, gegen welche sich die Substanz charakteristisch verhält, und wodurch sie also von ähnlichen unterschieden werden kann; die übrigen Eigenschaften gehören in ein Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

Es folgen nach einander von den einfachen Stoffen zuerst die Metalle und ihre Oxyde in der Ordnung, dafs die, deren Oxyde die stärksten Basen bilden, den Anfang machen.

I. Kalium. K.

Das Kalium hat einige Aehnlichkeit mit dem Quecksilber hinsichtlich der Farbe und des Glanzes. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es aber nur weich und knetbar, nicht flüssig; bei 0° fast spröde, bei 62,5° flüssig (Bunsen); bei dunkler Rothglühhitze flüchtig und destillirbar. Es oxydirt sich in feuchter atmosphärischer Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald ohne Feuererscheinung auf der Oberfläche zu Kalihydrat. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt zu gelblichem Kaliumsuperoxyd. Es schwimmt auf Wasser, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit; das sich entwickelnde Wasserstoffgas entzündet sich von selbst und brennt durch die enthaltenden Kaliumdämpfe mit rothvioletter Flamme. Mit Quecksilber zusammengeschüttelt verbindet es sich mit demselben ruhig zu einem festen Amalgam.

Kali. KO.

Es ist nur als Hydrat bekannt; dasselbe ist von weifser Farbe, krystallinisch im Bruche, sehr leicht in Wasser unter Erwärmung löslich. Die Lösung hat selbst in sehr verdünntem Zustande einen stark ätzenden Geschmack, greift die Haut der Zunge heftig an, färbt rothes

Lackmuspapier stark blau und Curcumapapier stark braun; ist die Kalilösung äufserst stark verdünnt, so erfolgt zwar eine deutlich braune Färbung des Curcumapapiers, durch vollständiges Trocknen verschwindet indessen die braune Farbe, und das Papier wird wiederum gelb wie zuvor. Das Kalihydrat zerfliefst an der Luft, zieht aber neben Wasser auch Kohlensäure an. In einem Gefäfse von Silber erhitzt schmilzt es vor dem Rothglühen; in Platin-, Porcellan- und Glasgefäfsen darf es nicht geschmolzen werden, indem dieselben stark dadurch angegriffen werden. In Alkohol ist es vollständig löslich, wenn es frei von Kohlensäure ist.

In den concentrirten neutralen Lösungen der Kalisalze entsteht durch Platinchlorid sogleich ein citronengelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der in verdünnten Säuren nicht löslich ist. In verdünnten Kalilösungen entsteht derselbe erst nach einiger Zeit, und in sehr verdünnten gar nicht; durch Concentration und Zusetzen von Alkohol kann das Kali vollständig gefällt werden. In den Sauerstoffsalzen des Kalis bildet sich durch Platinchlorid zugleich ein Sauerstoffsalz des Platinoxyds *).

Weinsteinsäure erzeugt in concentrirten Lösungen der neutralen Kalisalze, im Ueberschufs hinzugefügt, einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein. In starken Säuren ist derselbe löslich **); in schwachen, wie Weinsteinsäure, Essigsäure u. s. w. nicht.

Schwefelsaure Thonerde bringt in concentrirten Lösungen der Kalisalze einen krystallinischen Niederschlag, in verdünnteren nach längerer Zeit deutliche Krystalle von Alaun hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in den Lösungen der Kalisalze einen gelatinösen und so durchscheinenden Niederschlag hervor, dafs derselbe, namentlich in verdünnten Lösungen, anfangs oft gar nicht und erst nach völligem Absetzen wahrgenommen werden kann. In verdünnten Säuren ist derselbe nicht löslich, Kalisalze mit schwachen Säuren, wie Kalihydrat und kohlensaures Kali, müssen in die Säure, die im Ueberschufs sein mufs, getröpfelt werden, weil bei einem Ueberschufs des Kalisalzes Kieselsäure ausgeschieden wird.

Ueberchlorsäure bewirkt in Kalilösungen einen starken Niederschlag von überchlorsaurem Kali, der in Alkohol unauflöslich ist.

*) In einer Lösung von Jodkalium entsteht durch Platinchlorid eine schwarzbraune Fällung und Lösung, die Platinjodür enthält. Durch Erhitzen mit Chlorwasser wird indessen Kaliumplatinchlorid erzeugt, so wie auch schon durch Zusetzen von vieler Chlorwasserstoffsäure. — Auch Cyankalium mufs durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt werden, um durch Platinchlorid den gelben Niederschlag zu geben.

**) Deshalb erzeugt er sich nicht in einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefelsaurem Kali.

Das Kali bildet mit fast allen Säuren lösliche Salze. Die Kalisalze verlieren beim Glühen weniger leicht die Säure, als dies bei den meisten Salzen anderer Basen der Fall ist, und wenn sie sich bei sehr erhöhter Temperatur verflüchtigen, so geschieht dies ohne Zersetzung, wie z. B. beim Chlorkalium.

Die Lösungen der neutralen Salze mit starken Säuren lassen das Lackmuspapier unverändert, die mit schwachen bläuen dasselbe *). Sie enthalten meistentheils kein Krystallwasser und verwittern deshalb an der Luft nicht, was jedoch auch bei den Kalisalzen mit Krystallwasser nicht der Fall ist. Von den häufiger vorkommenden Salzen zieht fast nur das einfach-kohlensaure Kali Feuchtigkeit aus der Luft an. Die Kalisalze sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind.

Durch Erhitzen von schwefelsaurem, salpetersaurem, arseniksaurem, antimonsaurem, zinnsaurem und kohlensaurem Kali, so wie von Cyankalium mit Chlorammonium werden diese Kalisalze in Chlorkalium verwandelt. Man mengt beide Salze in einem kleinen Porcellantiegel und erhitzt denselben so lange, bis der Ueberschufs des Chlorammoniums sich vollständig verflüchtigt hat. Man mufs sich hüten, die Hitze zuletzt so zu verstärken, dafs das Chlorkalium schmilzt, wodurch dasselbe sich zum Theil verflüchtigen kann. — Fluor-, Brom- und Jodkalium werden auf diese Weise nur unvollständig in Chlorkalium verwandelt.

Durch die Färbung der Flamme entdeckt man das Kali in seinen Salzen auf die S. 35 angeführte Weise sowohl mit, als auch ohne Hülfe des Löthrohrs. Vermittelst eines durch Kobaltoxyd blau gefärbten Glases können auch kleine Mengen von Kali in grofsen Mengen von Natron gefunden werden. Im Spectralapparat kann das Kali leicht und sicher erkannt werden (S. 37).

Durch das Verhalten gegen Platinchlorid zeichnen sich die Kalisalze vorzugsweise vor den Salzen anderer starken Basen aus; sie können in dieser Hinsicht nur mit den Salzen des Ammoniaks, des Rubidiums und des Caesiums verwechselt werden, welche ein ähnliches Verhalten gegen Platinchlorid zeigen. Auch das Verhalten gegen Weinsteinsäure ist für die Kalisalze charakteristisch.

II. Natrium. Na.

Das Natrium hat eine silberweifse Farbe und Metallglanz. Unter 0° ist es fast zerreiblich, bei gewöhnlicher Temperatur ist es knetbar

*) Fluorkalium und Schwefelkalium bläuen das Lackmuspapier, Chlor-, Brom- und Jodkalium lassen dasselbe unverändert.

und läfst sich ausplatten. Bei 95 C. C. wird es flüssig (Bunsen); in der Rothglühhitze ist es flüchtig. Es oxydirt sich in feuchter atmosphärischer Luft zu Natronhydrat. Es kann selbst beim Zutritt der Luft geschmolzen werden, und entzündet sich erst, wenn es nahe bis zum Glühen erhitzt wird. Es verbrennt dann zu Natriumsuperoxyd. Das Natrium schwimmt auf dem Wasser, zersetzt dasselbe zwar mit Heftigkeit, doch entzündet sich das entwickelnde Wasserstoffgas nicht von selbst, was erst geschieht, wenn man heifses Wasser anwendet, oder Wasser, das etwas Gummi arabicum aufgelöst enthält. Es brennt dann durch die enthaltenden Natriumdämpfe gefärbt mit stark gelber Flamme. Mit Quecksilber zusammengeschüttelt verbindet es sich mit demselben unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zu einem harten Amalgam. Auch mit andern Metallen, z. B. mit Silber, zusammengeschmolzen, erzeugt sich beim Schmelzen eine bedeutende Temperaturerhöhung.

Natron. NaO.

Es ist nur als Hydrat bekannt; dasselbe hat im Aeufsern und in den meisten seiner Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit dem Kalihydrat; auch die Lösung in Wasser verhält sich gegen Lackmus- und Curcumapapier wie eine Lösung von Kalihydrat. Es darf wie dieses nur in Silbergefäfsen geschmolzen werden. In Alkohol ist es löslich wie das Kalihydrat.

Platinchlorid bringt auch in den concentrirten Lösungen der Natronsalze selbst beim Zusetzen von Alkohol keinen Niederschlag hervor.

Weinsteinsäure erzeugt auch in den concentrirten Lösungen der Natronsalze mit starken Säuren keine Fällung. In Natronsalzen mit sehr schwachen Säuren wie in Natronhydrat und in kohlensaurem Natron wird in sehr concentrirten Lösungen durch einen Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Weinsteinsäure nach einiger Zeit ein dicker voluminöser Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Natron hervorgebracht, das sich aber im Aeufsern wesentlich von dem sauren weinsteinsauren Kali unterscheidet *).

Schwefelsaure Thonerde bildet in Natronsalzen keinen krystallinischen Absatz.

Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich ähnlich wie gegen Kalisalze, nur ist der Niederschlag etwas minder durchscheinend.

Ueberchlorsäure erzeugt in Natronlösungen keinen Niederschlag.

*) Es ist oft so dick, dafs beim Umkehren des Glases nichts herausfliefst, was bei dem schweren Niederschlage des Weinsteins nie der Fall ist.

Eine Lösung von antimonsaurem Kali mit einem Ueberschufs von Kalihydrat bringt in den concentrirten neutralen Lösungen der Natronsalze einen krystallinischen Niederschlag von sehr schwer löslichem antimonsaurem Natron hervor. Durch Säuren wird derselbe zersetzt.

Die Natronsalze sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. — Das Natron bildet mit fast allen Säuren leicht auflösliche Salze. Schwer auflöslich sind vorzüglich nur das antimonsaure Natron, so wie die Verbindungen des Natrons mit den Säuren des Tantals und des Niobs; letztere sind in concentrirten Lösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron unlöslich. — Die Natronsalze verhalten sich bei erhöhter Temperatur und gegen Chlorammonium wie die Kalisalze. Viele Natronsalze unterscheiden sich von den entsprechenden Kalisalzen durch einen oft grofsen Gehalt an Krystallwasser, von welchem sie an der Luft einen Theil oder die ganze Menge verlieren und dadurch verwittern. Von den häufiger vorkommenden Salzen des Natrons ist fast nur das Jodnatrium an der Luft sehr zerfliefslich. Wegen der Aehnlichkeit der Kali- und der Natronsalze mufs man, um das Alkali zu erkennen, es oft von der Säure, mit welcher es verbunden ist, trennen, und es mit einer andern Säure verbinden, mit der es ein Salz bildet, das sich wesentlich von dem Salze des andern Alkalis unterscheidet. So sind namentlich die Verbindungen beider Alkalien mit der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Kohlensäure sehr leicht von einander zu unterscheiden; denn die Salze des Natrons mit diesen Säuren verwittern an der Luft, während die des Kalis dies nicht thun. Die neutralen Salze des Natrons mit starken Säuren lassen in ihren Lösungen das Lackmuspapier unverändert, die mit schwachen bläuen dasselbe *).

Wie Natron durch die Färbung der Flamme ohne oder mit Hülfe des Löthrohrs in seinen Verbindungen erkannt werden kann, ist S. 33 angegeben worden. Im Spectralapparat zeigt das Natrium eine charakteristische Linie (S. 37). Es ist zu bemerken, dafs das Natrium die verbreitetste aller Substanzen ist, und dafs man viele Sorgfalt anwenden mufs, um, wenn man die Färbung der Flamme durch andere Körper untersucht, alle Spuren von Natrium zu entfernen, was vollständig indessen fast nie gelingt.

Besonders durch das Verhalten gegen Platinchlorid unterscheiden sich die Natronsalze von den Kalisalzen. Beim Prüfen mit Weinsteinsäure können von einem Unerfahrenen Natronhydrat und selbst kohlensaures Natron in sehr concentrirten Lösungen für Kaliverbindungen gehalten werden; es kann dies bei andern neutralen Salzen des Na-

*) Fluornatrium und Schwefelnatrium bläuen das Lackmuspapier.

trons mit starken Säuren nicht geschehen. Aber wenn man jene Natronverbindungen mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und dabei einen Ueberschufs der Säure sorgfältig vermeidet, so kann kein Irrthum stattfinden. Das antimonsaure Kali ist zwar für Natronverbindungen ein charakteristisches Reagens; es ist jedoch zu bemerken, dafs, wenn das antimonsaure Kali nicht zweckmäfsig bereitet ist, und kein freies Kali enthält, man auch durch neutrale Kalisalze geringe Niederschläge, die aber nicht krystallinisch sind, erhalten kann.

Ist Natron neben Kali in Verbindungen enthalten, so kann man die Gegenwart des letzteren leicht durch Platinchlorid und auch durch Weinsteinsäure finden; die des Natrons wird dann durch die Färbung der Flamme gefunden, die selbst bei vorwiegendem Kali fast eben so intensiv gelb gefärbt wird, wie durch Natron allein. Die violette Flamme des Kalis wird schon durch Spuren von Natron verändert und gelblich. Da deshalb schon unwesentliche Mengen von Natron in Kaliverbindungen die gelbe Färbung der Flamme hervorbringen, so mufs man, um festzustellen, ob der Natrongehalt in Kaliverbindungen wesentlich ist, beide von einander trennen. Dies geschieht auf die Weise, dafs man dies Salzgemenge in möglichst wenigem Wasser auflöst, Platinchloridlösung im Ueberschufs, sodann Chlorwasserstoffsäure und endlich Alkohol hinzufügt; man filtrirt das Kaliumplatinchlorid, verdampft von der filtrirten Lösung zuerst den Alkohol, fügt dann Schwefelsäure hinzu, dampft bis zur Trocknifs ab und glüht den Rückstand. Durch Wasser trennt man das reducirte Platin vom schwefelsauren Natron, das man dann krystallisiren lassen und an seinen Eigenschaften erkennen kann.

III. Lithium. Li.

Das Lithium ist silberglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur bei weitem weniger weich als Kalium und Natrium; es schmilzt bei 180°. Es oxydirt sich noch nicht bei der Schmelzhitze, und entzündet sich erst bei höherer Temperatur. Das Lithium ist wohl der leichteste aller festen und flüssigen Körper und schwimmt auf Steinöl. Es zersetzt das Wasser, aber lange nicht so heftig als Kalium und Natrium.

Lithion. LiO.

In wasserfreiem Zustande ist das Lithion weifs und krystallinisch. Das Hydrat ist ebenfalls krystallinisch, zieht Feuchtigkeit an der Luft an, aber weit weniger schnell als Kali- und Natronhydrat, und löst sich langsam in Wasser auf. Die Lösung wirkt ätzend, verhält sich gegen Lackmus- und Curcumapapier wie Kalihydrat. Es schmilzt

unter der Rothglühhitze und greift beim Schmelzen in Platingefäfsen (wie auch schon das kohlensaure Lithion) das Platin stark an.

Concentrirte Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron bringen in den concentrirten Lösungen der Lithionsalze zwar nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, einen körnigen Niederschlag von schwerlöslichem kohlensaurem Lithion hervor. Die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen kann das Erscheinen dieses Niederschlags verhindern. Kohlensaures Ammoniak giebt daher eine geringere und in verdünnteren Lösungen gar keine Fällung.

Platinchlorid erzeugt in den Lithionsalzen keine Fällung.

Auch Weinsteinsäure im Ueberschufs bringt selbst in concentrirten Lösungen der Lithionsalze keinen Niederschlag hervor.

Schwefelsaure Thonerde erzeugt keinen krystallinischen Absatz.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt eine Fällung von Kieselfluorlithium hervor.

Eine Lösung von phosphorsaurem Natron erzeugt auch in concentrirten Lithionlösungen sogleich keine Fällung; nach längerer Zeit bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, und dann röthet die überstehende Flüssigkeit das Lackmuspapier. Durch Erhitzen erhält man den Niederschlag sogleich. Fügt man zu der abgegossenen sauren Flüssigkeit Kalihydrat, so entsteht von Neuem eine Fällung, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich aber durch Erhitzen. Der Niederschlag ist in allen Fällen $\dot{L}i^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Er ist in Wasser, das Ammoniak enthält, fast unlöslich, aber nicht unauflöslich in Lösungen ammoniakalischer Salze.

Das Lithion bildet farblose Salze, wenn es nicht mit einer färbenden Säure verbunden ist. Bei erhöhter Temperatur verhalten sich die Salze des Lithions ähnlich denen des Kalis und Natrons, doch widerstehen sie nicht so stark wie diese der Einwirkung einer starken Glühhitze. So verliert das kohlensaure Lithion schon bei Rothglühhitze etwas Kohlensäure, und geschieht das Glühen in einem Platintiegel, so wird das Platin oberhalb der geschmolzenen Masse, wo diese mit der Luft in Berührung kommt, angegriffen und läuft gelbbraun an, durch welche Wirkung sich das kohlensaure Lithion von dem kohlensaurem Kali und Natron unterscheiden läfst. Durch Erhitzen mit Chlorammonium wird das schwefelsaure Lithion nicht vollständig in Chlorlithium verwandelt. Viele Lithionsalze sind sehr leicht schmelzbar, und machen durch ihre Einmengung andere alkalische Salze leichter schmelzbar. Chlorlithium und salpetersaures Lithion zerfliefsen an der Luft.

Die Auflösungen der Lithionsalze verhalten sich gegen Lackmuspapier, wie die des Kalis und Natrons.

Durch die Färbung der Flamme mit oder ohne Hülfe des Löthrohrs erkennt man das Lithium in seinen Verbindungen auf eine leichte Weise (S. 33). Im Spectralapparat sind die Lithiumverbindungen ebenfalls leicht und sicher zu entdecken (S. 37).

Durch das Verhalten der Lösungen der Lithionsalze gegen kohlensaures und phosphorsaures Alkali kann das Lithion vom Kali und vom Natron unterschieden werden. Vom Kali läfst es sich auch noch durch Platinchlorid und Weinsteinsäure unterscheiden.

IV. Rubidium. Rb.

Das Rubidium ist glänzend weifs mit einem kaum erkennbaren Stich ins Gelbe. An der Luft bedeckt es sich sogleich mit einer blaugrauen Haut von Suboxyd und entzündet sich nach einigen Augenblicken von selbst. Es ist bei — 10° noch weich, schmilzt bei 38,5° und verwandelt sich unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich ins Grünliche zeigt. Das Rubidium ist schwerer als Wasser, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit, das entweichende Wasserstoffgas, durch welches das Metall schwimmend erhalten wird, brennt mit einer Flamme, die der durch Zersetzung des Kaliums erzeugten ähnlich ist (Bunsen).

Rubidiumoxyd. RbO.

Es ist nur als Hydrat bekannt. Dasselbe ist eine weifse nicht krystallinische Masse, die schon unter der Glühhitze schmilzt, an der Luft schnell zerfliefst, ätzend wirkt, Kohlensäure anzieht und sich in Alkohol löst.

Die Lösungen der Rubidiumoxydsalze verhalten sich gegen Platinchlorid *), gegen Weinsteinsäure, gegen schwefelsaure Thonerde, gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und gegen Ueberchlorsäure wie die Lösungen der Kalisalze.

Auch die Färbung der Flamme durch Rubidiumverbindungen ist fast dieselbe wie die durch Kaliumverbindungen. Das einzige Mittel, sie von einander zu unterscheiden, ist der Spectralapparat (S. 38) (Bunsen).

V. Caesium. Cs.

Dasselbe ist noch nicht in reinem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Quecksilber dargestellt.

*) Das Rubidiumplatinchlorid ist (mehr als achtmal) schwerer in heifsem Wasser löslich, als das Kaliumplatinchlorid.

Caesiumoxyd. CsO.

Das Hydrat ähnelt in jeder Hinsicht dem Rubidiumoxydhydrat.

Die Lösungen der Caesiumoxydsalze verhalten sich gegen alle Reagentien wie die des Rubidiumoxyds und des Kalis *). Die Färbung der Flamme durch Caesiumverbindungen ist der der Kaliumverbindungen sehr ähnlich. Nur durch den Spectralapparat können die Verbindungen des Caesiums von denen des Rubidiums und des Kaliums unterschieden werden (S. 38) (Bunsen).

VI. Ammonium. NH^4

Als hypothetisches und zusammengesetztes Radical gehört das Ammonium eigentlich nicht in die Reihe der einfachen Metalle. Da es sich indessen in seinen Verbindungen denen der andern Alkalien sehr ähnlich verhält, so erscheint es zweckmäfsig, die Eigenschaften der ammoniakalischen Verbindungen an dieser Stelle anzugeben.

Ammoniak NH^3 und Ammoniumoxyd NH^4O.

Den eigenthümlichen Geruch, durch welchen das Ammoniak so besonders sich charakterisirt, zeigt dasselbe nur in freiem Zustande (als Gas oder in seiner Lösung in Wasser, Alkohol u. s. w.), oder wenn es mit sehr schwachen Säuren verbunden ist, wie mit Kohlensäure, mit Borsäure und ähnlichen Säuren. Ist dasselbe mit starken Säuren, mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, selbst mit Phosphorsäure und anderen Säuren vereinigt, so ist die Verbindung geruchlos, und der ammoniakalische Geruch entsteht erst, wenn zu einem solchen Salze oder zu dessen Lösung eine starke Base hinzugefügt wird. Alle Basen, welche ein Atom Sauerstoff gegen ein oder mehrere Atome Metall enthalten, können die Zersetzung der ammoniakalischen Salze mit starken Säuren bewirken, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei gelindem Erwärmen; schwache Basen, welche mehr Sauerstoffatome enthalten, zersetzen die ammoniakalischen Salze nicht **). Bei den sehr starken Basen wird die Zersetzung nicht nur durch die Hydrate derselben bewirkt, sondern auch durch die Verbindungen derselben mit Kohlensäure und Borsäure.

Ist die durch starke Basen in Freiheit gesetzte Menge des Ammoniaks so gering, dafs man es mit Sicherheit durch den Geruch nicht zu erkennen vermag, so erkennt man dasselbe, wenn man über die

*) Das Caesiumplatinchlorid ist 13⅔mal schwerer in heifsem Wasser löslich, als das Kaliumplatinchlorid.

**) Eine einzige Ausnahme hiervon macht die Beryllerde. (Siehe weiter unten.)

Oberfläche der Flüssigkeit ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier bringt, das alsdann gebläut wird, oder besser, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab über die erkaltete Flüssigkeit hält; es entstehen dann dichte weiſse Nebel, die sich senken. Statt Chlorwasserstoffsäure kann man den Glasstab mit andern flüchtigen Säuren befeuchten, z. B. mit Essigsäure, mit Salpetersäure, schweflichter Säure; Chlorwasserstoffsäure indessen bringt die dichtesten und deutlichsten Nebel hervor *).

In den concentrirten neutralen Lösungen der ammoniakalischen Salze entsteht durch eine concentrirte Lösung von **Platinchlorid** sogleich ein citronengelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der in seinen Eigenschaften dem Kaliumplatinchlorid vollständig ähnlich ist.

Weinsteinsäure bildet im Ueberschuſs hinzugefügt in den concentrirten Lösungen der ammoniakalischen Salze einen krystallinischen Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Ammoniumoxyd. In verdünnteren Lösungen bildet sich derselbe erst später oder gar nicht. In starken Säuren ist derselbe leicht löslich, in schwächeren nicht, wie z. B. in Weinsteinsäure, Essigsäure u. s. w. Der Niederschlag ist etwas löslicher als das entsprechende Kalisalz. — Eine concentrirte Lösung von **schwefelsaurer Thonerde** verhält sich wie gegen Kalilösungen.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in den Lösungen der ammoniakalischen Salze keinen Niederschlag. Enthalten dieselben eine sehr schwache Säure, wie z. B. Kohlensäure und Borsäure, so entsteht, wenn sie im Ueberschuſs hinzugefügt werden, wie durch freies Ammoniak ein starker Niederschlag von Kieselsäure.

Ueberchlorsäure bringt nur in concentrirten Lösungen einen Niederschlag hervor.

Die Salze des Ammoniaks (oder vielmehr die des Ammoniumoxyds) sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. Sie sind meistentheils löslich in Wasser.

Die ammoniakalischen Salze, die eine nicht feuerbeständige Säure enthalten, sind flüchtig; enthalten sie eine nicht flüchtige Säure, so bleibt diese, wenn sie einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, zurück, während sich das Ammoniak verflüchtigt. — Durch das Löthrohr erkennt man die Gegenwart des Ammoniaks auf die S. 15 angeführte Weise.

*) Noch empfindlicher als diese Probe ist eine Lösung von **salpetersaurem Quecksilberoxydul**. Setzt man etwas davon zu Wasser, das so geringe Spuren von freiem Ammoniak enthält, daſs sie auf keine der schon angeführten Weisen zu entdecken sind, so erhält man eine sehr deutliche schmutzig braunschwarze Färbung. Es dürfen indessen in der Flüssigkeit nicht fremde Stoffe zugegen sein, welche diese Reaction stören können.

Die neutralen Salze des Ammoniumoxyds, welche starke Säuren enthalten, lassen das Lackmuspapier anfangs unverändert; das befeuchtete Papier wird aber während des Trocknens roth.

Das Ammoniak wird in seinen Salzen sehr leicht durch seinen eigenthümlichen Geruch entdeckt, wenn man es durch starke Basen frei macht. Auf nassem Wege hat es in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit Kali, namentlich hinsichtlich des Verhaltens gegen Platinchlorid und auch gegen Weinsteinsäure. Wenn man daher in Salzgemengen oder in Auflösungen von der Gegenwart von Alkalien, namentlich von Kali und Natron sich überzeugen will, und das Salz oder die Lösung zugleich ammoniakalische Salze enthält, wie das meistentheils der Fall ist, so müssen diese vor der Untersuchung auf Alkalien vollständig entfernt werden. Das Salzgemenge so wie der Rückstand einer Lösung, die bis zur Trocknifs abgedampft ist, werden geglüht, wodurch alles Ammoniak aus den ammoniakalischen Verbindungen, die sich dabei theils unzersetzt, theils zersetzt verflüchtigen, verjagt wird.

VII. Baryum. Ba.

In reinem Zustande ist das Baryum wenig bekannt.

Baryterde. BaO.

In reinem Zustande ist die Baryterde von graulich weifser Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt sie keine Kohlensäure, wenn dieselbe trocken ist, wohl aber bei dunkler Rothglühhitze. Sie erhitzt sich stark durch Befeuchtung mit Wasser, wenn sie nicht einer sehr starken Roth- oder Weifsglühhitze ausgesetzt gewesen ist, in welchem Falle sie das Wasser sehr langsam aufnimmt. Die Lösung des Hydrats bläut das Lackmuspapier und bräunt das Curcumapapier, sie zieht schnell Kohlensäure aus der Luft an und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer Haut von kohlensaurer Baryterde. — Die reine Baryterde schmilzt bei Rothglühhitze nicht, wohl aber das Hydrat, welches erst in Weifsglühhitze seinen Wassergehalt verliert.

Kali- und Natronhydrat fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen der Baryterdesalze einen voluminösen Niederschlag von Baryterdehydrat, der sich in vielem Wasser auflöst, wenn dasselbe frei von Kohlensäure ist.

Ammoniak erzeugt auch in concentrirten Lösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag und selbst keine Trübung, wenn das Reagens ganz frei von Kohlensäure ist. Beim Zutritt der Luft scheidet sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit kohlensaure Baryterde

aus, und nach längerer Zeit die ganze Menge derselben. — Dieses Verhalten der Salze der Baryterde, wie auch das der Strontianerde und Kalkerde ist ein sehr bemerkenswerthes.

Kohlensaure Alkalien bewirken einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde; durch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird der Niederschlag unter Brausen gelöst; in der sauren Lösung wird durch Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung erzeugt; durch die in der Flüssigkeit noch aufgelöste Kohlensäure bildet sich aber bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, ein geringer Niederschlag von kohlensaurer Baryterde. Durch zweifach-kohlensaure Alkalien bleibt eine geringe Menge von Baryterde gelöst. — Wird zu einer Lösung eines Baryterdesalzes Weinsteinsäure hinzugefügt, und das Ganze mit Ammoniak übersättigt, so erfolgt sogleich oder nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von weinsteinsaurer Baryterde. Die ganze Menge derselben wird indessen nicht gefällt.

Phosphorsaures Natron erzeugt einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde, die durch Salpetersäure und durch Chlorwasserstoffsäure gelöst, aber durch Uebersättigung vermittelst Ammoniaks wiederum gefällt wird.

Oxalsäure bringt nur in concentrirten Lösungen der Baryterdesalze nach längerem Stehen einen Niederschlag von oxalsaurer Baryterde hervor, in minder concentrirten aber nicht; durch Neutralisation mit Ammoniak wird indessen dann sogleich ein weifser Niederschlag erzeugt. In sehr verdünnten Lösungen wird aber nach Sättigung mit Ammoniak auch nach längerer Zeit keine Fällung bewirkt.

Verdünnte Schwefelsäure giebt in den verdünntesten Baryterdelösungen einen Niederschlag oder doch eine Trübung, welche durch Zusetzen von freier Schwefelsäure und von andern freien Säuren nicht aufgelöst wird. Der Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erfolgt auch durch Lösungen schwefelsaurer Salze, wie durch eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde und selbst durch eine von schwefelsaurer Strontianerde, doch erfolgt im letzteren Falle die Trübung erst nach einigen Augenblicken. Bei den geringsten Spuren von gelöster Baryterde erscheint die Trübung überhaupt erst nach einiger Zeit. Der Niederschlag, selbst der in sehr concentrirten Baryterdelösungen entstandene, ist nie voluminös, sondern dicht. — Bei gewöhnlicher Temperatur wird die schwefelsaure Baryterde nicht durch kohlensaure Alkalien zersetzt. Wird sie mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron gekocht, so wird sie nur theilweise zersetzt, indem ein Theil derselben sich in kohlensaure Baryterde verwandelt, während sich schwefelsaures Alkali bildet. Wenn man die schwefelsaure Baryterde mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali kocht, zu welchem ungefähr ein Drittel von schwefelsaurem Alkali hinzugefügt ist, so fin-

det gar keine Zersetzung statt. Wird dagegen nach dem Kochen der schwefelsauren Baryterde mit kohlensaurem Alkali die Flüssigkeit vom Ungelösten abgegossen, und dieses noch einmal mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht, so kann, besonders wenn diese Operation noch einmal wiederholt wird, die schwefelsaure Baryterde vollständig in kohlensaure verwandelt werden. Schmelzt man die schwefelsaure Baryterde mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, so ist die ganze Menge der schwefelsauren Baryterde in kohlensaure verwandelt worden. — Kohlensaure Baryterde wird durch Erhitzen mit einer Lösung von schwefelsaurem Alkali nur unvollständig in schwefelsaure Baryterde verwandelt.

Einfach- und zweifach-chromsaures Kali erzeugen in den Lösungen der Baryterdesalze einen hellgelben Niederschlag von chromsaurer Baryterde, welcher aber in Salpetersäure löslich ist. Durch Uebersättigung der orangefarbenen Lösung mit Ammoniak erscheint er wieder. — Eine Lösung von chromsaurer Strontianerde erzeugt auch in verdünnten Lösungen neutraler Baryterdesalze einen Niederschlag von chromsaurer Baryterde *).

Eine wässrige Lösung von schweflichter Säure bringt keinen Niederschlag in Lösungen von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde hervor; nur wenn die schweflichte Säure etwas Schwefelsäure enthält, bildet sich unlösliche schwefelsaure Baryterde. Sättigt man aber das Ganze mit Ammoniak, so entsteht ein starker Niederschlag von schweflichtsaurer Baryterde, die wohl in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schweflichter Säure, aber nicht in einem Ueberschufs von schweflichter Säure auflöslich ist, auch nicht beim Erhitzen. Auch in Lösungen ammoniakalischer Salze ist die schweflichtsaure Baryterde nicht löslich.

Unterschweflichtsaures Natron erzeugt in neutralen Baryterdelösungen einen voluminösen Niederschlag von unterschweflichtsaurer Baryterde. Die Erzeugung desselben wird aufserordentlich durch Umrühren befördert.

*) Die chromsaure Baryterde wird durch eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig und auch beim Kochen nicht vollständig zersetzt. Die Zersetzung wird vollständig verhindert, wenn zu dem kohlensauren Alkali chromsaures Alkali hinzugesetzt wird. Dahingegen erfolgt eine vollständige Verwandlung der chromsauren Baryterde in kohlensaure Baryterde auf nassem Wege, wenn man erstere mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali kocht, die Flüssigkeit abgiefst, durch neues kohlensaures Alkali ersetzt und wiederum kocht. Durch Schmelzen der chromsauren Baryterde mit kohlensaurem Alkali wird dieselbe weniger als auf nassem Wege zersetzt. — Kohlensaure Baryterde verwandelt sich leicht und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von neutralem chromsaurem Alkali in chromsaure Baryterde.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in den Baryterdelösungen einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, der in verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist. In sehr verdünnten Lösungen erscheint die Fällung nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, aber schneller beim Erhitzen.

Eine wässrige Lösung von arsenichter Säure verändert die Lösung der Baryterdesalze nicht. Durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht nur in den concentrirten Lösungen (aber erst nach 24 Stunden) ein Niederschlag. Barytwasser im Ueberschufs wird durch arsenichte Säure nicht getrübt.

Kaliumeisencyanür bringt nur in den concentrirten Lösungen der neutralen Baryterdesalze einen Niederschlag hervor, der aus einer Verbindung von Kaliumeisencyanür mit Baryumeisencyanür besteht. Er kann sich durch längeres Stehen in grofse Krystalle verwandeln.

Schwefelammonium bewirkt keine Fällung, auch wenn das Reagens freies Ammoniak enthält.

Die Baryterdesalze sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. Die Baryterde bildet mit den meisten Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen. Von den häufiger vorkommenden Salzen sind Chlorbaryum und salpetersaure Baryterde löslich, aber schwerlöslich in einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und werden durch diese Säuren aus ihren concentrirten Lösungen gefällt. — Durch Glühen werden die meisten Baryterdesalze mit unorganischen Säuren nicht zersetzt; selbst die kohlensaure Baryterde verliert bei anfangender Weifsglühhitze ihre Kohlensäure nicht. Durch Glühen mit Chlorammonium wird die schwefelsaure Baryterde nur theilweise in Chlorbaryum verwandelt. Die Lösungen der neutralen Salze der Baryterde mit starken Säuren lassen das Lackmuspapier unverändert. Mehrere Baryterdesalze sind giftig.

Durch die gelbgrüne Färbung der Flamme findet man die Gegenwart der Baryterde mit oder ohne Hülfe des Löthrohrs (S. 35). Vermittelst des Löthrohrs kann man die Baryterde in ihren Verbindungen auf die S. 47, S. 49, S. 52 beschriebene Weise finden. Die schwefelsaure Baryterde erkennt man auf die S. 55 angegebene Weise. — Auch durch den Spectralapparat entdeckt man die Gegenwart der Baryterde (S. 38).

Die Baryterde wird besonders durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, mit welcher sie eine Verbindung bildet, die in verdünnten Säuren unauflöslich ist, von den meisten Basen unterschieden, und kann in dieser Hinsicht nur mit der Strontianerde, der Kalkerde, dem Quecksilberoxydul und dem Bleioxyd verwechselt werden. — Von Kali und Natron unterscheidet sich die Baryterde in Lösungen nicht

nur durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, sondern auch durch das gegen kohlensaure und phosphorsaure Alkalien.

Baryumsuperoxyd. BaO^2.

Es ist wie die wasserfreie Baryterde von weifsgrauer Farbe. Durch schwache Rothglühhitze wird es nicht zersetzt, durch starke verwandelt es sich unter Sauerstoffentwicklung in Baryterde. Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur bildet es ein Hydrat von weifser Farbe, mit heifsem Wasser entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in Barytwasser. Mit verdünnten Säuren behandelt, bildet es Baryterdesalze unter gleichzeitiger Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd. Auch Chlorwasserstoffsäure zeigt dieses Verhalten, und entwickelt nicht Chlor, wodurch sich das Baryumsuperoxyd wesentlich von anderen Superoxyden unterscheidet.

VIII. Strontium. Sr.

Das Metall, welches von dunkelgelber Farbe ist, ist bis jetzt nur in kleinen Mengen dargestellt, und hinsichtlich seiner Eigenschaften noch wenig gekannt.

Strontianerde. Sr O.

In reinem Zustande und als Hydrat verhält sich die Strontianerde sehr ähnlich der Baryterde. In Wasser ist das Hydrat etwas schwerer löslich, als das der Baryterde. Die Lösung desselben in Wasser verhält sich dem Barytwasser sehr ähnlich.

Die Strontianerdesalze verhalten sich gegen Kali- und Natronhydrat, gegen Ammoniak, gegen einfach und zweifach kohlensaure Alkalien, und gegen phosphorsaures Natron wie die Baryterdesalze (S. 192).

Kohlensaure Baryterde fällt die Strontianerde aus der Lösung ihrer Salze nicht.

Oxalsäure trübt die Lösung der Strontianerdesalze, auch wenn diese verdünnt ist, jedoch dann erst nach einiger Zeit, jedenfalls bei gleicher Concentration ungleich schneller als die der Baryterdesalze. Durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht der Niederschlag schnell. — Eine concentrirte Lösung von oxalsaurer Baryterde bringt in concentrirten Lösungen der Strontianerdesalze sogleich einen Niederschlag von oxalsaurer Strontianerde hervor, in verdünnteren erst nach einiger Zeit.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in concentrirten Lösungen der Strontianerdesalze einen dicken voluminösen Niederschlag von (zweifach?) schwefelsaurer Strontianerde hervor, die nach einiger Zeit,

beim Erhitzen aber sogleich, den Ueberschufs an Schwefelsäure verliert, sich absetzt, und dem Niederschlage der schwefelsauren Baryterde gleicht *). In verdünnteren Lösungen ist der Niederschlag nie voluminös. Auflösungen schwefelsaurer Salze verhalten sich eben so; eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde trübt die Lösungen der Strontianerde, wenn auch nicht sogleich, doch nach wenigen Augenblicken. In verdünnten Säuren ist der Niederschlag der schwefelsauren Strontianerde nicht löslich. — Die schwefelsaure Strontianerde wird beim Kochen und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach längerer Berührung durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt, indem sich kohlensaure Strontianerde und schwefelsaures Alkali bildet. Auch kohlensaures Ammoniak bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung. Ein Zusatz von schwefelsaurem Alkali zu dem kohlensauren verhindert die Zersetzung nicht. — Bei Einwirkung von Lösungen des schwefelsauren Kalis und Natrons auf kohlensaure Strontianerde findet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen eine Zersetzung statt. Schwefelsaures Ammoniak hingegen wird durch Kochen mit kohlensaurer Strontianerde zersetzt.

Wird zu der Lösung eines Strontianerdesalzes Weinsteinsäure hinzugefügt und das Ganze mit Ammoniak übersättigt, so erfolgt selbst in nicht verdünnten Lösungen nicht sogleich eine Ausscheidung von weinsteinsaurer Strontianerde, sondern erst nach einiger Zeit. Verdünnte Lösungen erzeugen keine Fällung.

Einfach-chromsaures Kali setzt erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von chromsaurer Strontianerde ab, der in Salpetersäure löslich ist. Zweifach-chromsaures Kali erzeugt keinen Niederschlag in Strontianerdesalzen.

Eine wässrige Lösung von schweflichter Säure bringt in den neutralen Salzen der Strontianerde keinen Niederschlag hervor; sättigt man das Ganze aber mit Ammoniak, so entsteht ein starker Niederschlag von schweflichtsaurer Strontianerde. Derselbe löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entbindung von schweflichter Säure; er ist auch in schweflichter Säure löslich, wenn dieselbe in gehöriger Menge hinzugefügt wird; aus dieser Lösung wird er aber fast vollständig gefällt, wenn die Lösung einige Zeit hindurch aber doch nur so lange gekocht wird, dafs dieselbe noch stark nach schweflichter Säure riecht. In Lösungen ammoniakalischer Salze ist die schweflichtsaure Strontianerde nicht löslich.

Unterschweflichtsaures Natron erzeugt keinen Niederschlag in neutralen Strontianerdesalzen.

*) Concentrirtere Lösungen der Strontianerdesalze geben mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali, wie die Baryterdelösungen, sogleich einen Niederschlag, der sich gut absetzt.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt keinen Niederschlag in Strontianerdesalzen.

Eine wässrige Lösung von arsenichter Säure erzeugt keine Fällung in Strontianerdelösungen, auch nicht nach Uebersättigung mit Ammoniak. Eben so wenig erzeugt Strontianwasser im Ueberschufs in der Lösung der arsenichten Säure eine Trübung.

Kaliumeisencyanür trübt nicht die neutralen Lösungen der Strontianerdesalze; wenn sie sehr concentrirt sind, entsteht eine geringe Trübung.

Schwefelammonium, auch wenn es freies Ammoniak enthält, bewirkt keinen Niederschlag.

Die Strontianerdesalze sind farblos, wenn sie keine färbende Säure enthalten. Die Strontianerde bildet fast mit denselben Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, mit welchen die Baryterde solche bildet. Durch Glühen zersetzen sich die meisten Strontianerdesalze mit unorganischen Säuren eben so wenig, wie die entsprechenden Baryterdesalze. Die kohlensaure Strontianerde verliert bei anfangender Weifsglühhitze ihre Kohlensäure. Die Lösungen der neutralen Salze der Strontianerde mit starken Säuren lassen das Lackmuspapier unverändert. Durch die carminrothe Färbung der Flamme erkennt man die Gegenwart der Strontianerde mit oder ohne Hülfe des Löthrohrs (S. 34). Vermittelst des Löthrohrs findet man die Strontianerde in ihren Verbindungen auf die Weise, wie es S. 47, S. 49, S. 52 bemerkt ist. Die schwefelsaure Strontianerde erkennt man auf die S. 55 beschriebene Weise. — Auch durch den Spectralapparat erkennt man die Gegenwart der Strontianerde (S. 38).

Die Strontianerde wird von den Alkalien wie die Baryterde unterschieden. Von der Baryterde unterscheidet sich die Strontianerde durch das Verhalten gegen unterschweflichtsaures Natron, gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und gegen eine Lösung von chromsaurer Strontianerde.

IX. Calcium. Ca.

Das Calciummetall, das bis jetzt nur in kleinen Mengen dargestellt ist, hat die Farbe des mit Silber legirten Goldes, zeigt frisch angefeilt ausgezeichneten Glanz und einen hakigen Bruch. In feuchter Luft überzieht es sich mit einer Schicht von Kalkerdehydrat. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verbrennt mit starker Lichtentwicklung. In Berührung mit Wasser wird es unter starker Erhitzung und Wasserstoffentwicklung zu Kalkerdehydrat oxydirt. Von Säuren wird es noch rascher oxydirt (Matthiessen).

Kalkerde. CaO.

In wasserfreiem Zustande ist die Kalkerde von weifser Farbe und leicht zerreiblich. Sie absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Kohlensäuregas nicht; bei dunkler Rothglühhitze nimmt sie dasselbe wiewohl etwas langsam auf. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit nimmt sie aber die Kohlensäure schnell und in grofser Menge auf, doch verwandelt sie sich erst nach aufserordentlich langer Zeit vollständig in kohlensaure Kalkerde. Sie zerfällt mit Wasser unter Erhitzung zu einem weifsen Pulver, dessen Volumen das der angewandten Kalkerde sehr übertrifft. Setzt man zu dem entstandenen Kalkerdehydrat noch mehr Wasser, so bildet es ein milchartiges Gemenge; es ist eine äufserst bedeutende Menge von Wasser nothwendig, um eine geringe Menge von Kalkerdehydrat aufzulösen. Die Lösung (Kalkwasser) schmeckt schwach ätzend, bläut das Lackmuspapier und färbt das Curcumapapier stark braun; die braune Farbe verschwindet aber beim Eintrocknen und das Papier wird nach mehreren Stunden wieder gelb. Das Kalkwasser zieht aus der Luft Kohlensäure an und bekommt auf der Oberfläche eine Haut. — Sowohl die reine Kalkerde als auch das Hydrat derselben schmelzen nicht in der Weifsglühhitze. Das Hydrat verliert das Wasser schon in dunkler Rothglühhitze.

Kali- und Natronhydrat fällen aus den Lösungen der Kalkerdesalze Kalkerdehydrat, das nur in einer sehr grofsen Menge von Wasser auflöslich ist. Dasselbe ist in einer nicht zu verdünnten Lösung von Alkalihydrat unlöslich, und nicht nur in concentrirtem, sondern auch in verdünntem Kalkwasser wird daher durch Kalihydrat eine Trübung erzeugt.

Gegen Ammoniak, gegen einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien und gegen phosphorsaures Natron verhalten sich die Salze der Kalkerde, wie die der Baryterde.

Kohlensaure Baryterde fällt die Kalkerde aus der Lösung ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und durch langes Kochen nur theilweise. Barytwasser hingegen fällt aus Lösungen der Kalkerdesalze Kalkerdehydrat.

Oxalsäure bewirkt selbst in sehr verdünnten Lösungen der Kalkerdesalze einen Niederschlag, der indessen erst nach einiger Zeit sich vollständig absetzt. Durch Uebersättigung mit Ammoniak scheidet sich die oxalsaure Kalkerde schneller und vollständiger aus. In Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure ist die oxalsaure Kalkerde löslich; es ist indessen eine nicht geringe Menge dieser Säuren zur Lösung erforderlich; in Essigsäure hingegen, selbst in concentrirter, ist sie fast ganz unlöslich. Eine concentrirte Lösung von oxalsaurer Baryterde bringt in Kalkerdesalzen einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde

hervor. — Die oxalsaure Kalkerde wird durch einen Ueberschufs einer Lösung von kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig, vollständig aber beim Kochen zersetzt und in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die oxalsaure Kalkerde bleibt aber unverändert, wenn man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kocht, zu welcher man neutrales oxalsaures Kali gesetzt hat. — Wird kohlensaure Kalkerde mit einer Lösung von neutralem oxalsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur behandelt oder damit gekocht, so wird viel oxalsaure Kalkerde erzeugt. Setzt man aber zur Lösung des oxalsauren Kalis kohlensaures Kali, so wird die Bildung der oxalsauren Kalkerde ganz verhindert.

Verdünnte Schwefelsäure, so wie Lösungen von schwefelsauren Salzen erzeugen in sehr verdünnten Kalkerdesalzen keine Fällung; in concentrirten aber sogleich oder doch nach einiger Zeit. Der Niederschlag, der in concentrirten Lösungen durch Schwefelsäure hervorgebracht wird, ist sehr voluminös, und behält diese Beschaffenheit längere Zeit*). — Durch Zusetzen von Alkohol, in welchem die schwefelsaure Kalkerde unlöslich ist, kann die ganze Menge derselben gefällt werden. Die gefällte schwefelsaure Kalkerde, welche sehr voluminös ist, ist in verdünnten Säuren nicht leicht löslich; doch löst sie sich in Chlorwasserstoffsäure in gröfserer Menge als in Wasser. Eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde kann selbstverständlich nie einen Niederschlag in Kalkerdesalzen hervorbringen. — Die schwefelsaure Kalkerde wird noch leichter als die schwefelsaure Strontianerde schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch beim Kochen durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt. Auch kohlensaures Ammoniak bewirkt die Zersetzung leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Zusatz von schwefelsaurem Alkali zu dem kohlensauren verhindert die Zersetzung nicht. — Bei Einwirkung von Lösungen des schwefelsauren Kalis und Natrons auf kohlensaure Kalkerde findet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen eine Zersetzung statt. Schwefelsaures Ammoniak hingegen wird durch Kochen mit kohlensaurer Kalkerde zersetzt.

Wird zu der Lösung eines Kalkerdesalzes Weinsteinsäure hinzugefügt, und das Ganze mit Ammoniak übersättigt, so erfolgt auch bei kleinen Mengen des Kalkerdesalzes sogleich eine Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde. Ganz vollständig indessen wird die Kalkerde nicht gefällt; in der abfiltrirten Flüssigkeit entsteht durch Oxalsäure noch eine geringe Trübung.

Einfach- und zweifach-chromsaures Kali bringen auch in concentrirten Kalkerdelösungen keine Fällung hervor.

*) Concentrirte Kalkerdelösungen geben mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali nicht einen solchen voluminösen Niederschlag, wie Schwefelsäure.

Eine wässrige Lösung von schweflichter Säure erzeugt keine Fällung in den Lösungen neutraler Kalkerdesalze. Sättigt man indessen das Ganze mit Ammoniak, so bildet sich ein starker Niederschlag von schweflichtsaurer Kalkerde, der sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entbindung von schweflichter Säure auflöst. Auch in einem Ueberschufs von schweflichter Säure ist derselbe löslich; aus dieser Lösung wird er nicht gefällt, wenn dieselbe einige Zeit hindurch aber nur so lange gekocht wird, dafs sie noch stark nach schweflichter Säure riecht. Die Lösung mufs aber dann etwas verdünnt sein; in concentrirten Lösungen kann bei längerem Kochen ein geringer Niederschlag entstehen. In Lösungen ammoniakalischer Salze ist die schweflichtsaure Kalkerde nicht löslich.

Unterschweflichtsaures Natron erzeugt keinen Niederschlag in den Lösungen der Kalkerdesalze.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt keinen Niederschlag.

Kaliumeisencyanür bringt zwar in sehr verdünnten Lösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag hervor, in concentrirten aber nach einiger Zeit oder auch sogleich. Der Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Kalium- und Calciumeisencyanür.

Eine wässrige Lösung von arsenichter Säure verursacht auch in concentrirten Lösungen keine Fällung. Uebersättigt man aber mit Ammoniak, so entsteht selbst in sehr verdünnten Lösungen eine Fällung von arsenichtsaurer Kalkerde. Sind ammoniakalische Salze in der Lösung, so entsteht ein Niederschlag erst nach längerer Zeit durch ferneres Zusetzen von Ammoniak. Kalkwasser im Ueberschufs zu einer Lösung der arsenichten Säure gesetzt, erzeugt sogleich eine Fällung.

Schwefelammonium erzeugt, auch wenn es freies Ammoniak enthält, keine Fällung.

Die Kalkerdesalze sind farblos, wenn sie keine färbende Säure enthalten. Die Kalkerde bildet fast mit denselben Säuren unlösliche oder schwerlösliche Salze, mit denen die Baryterde und Strontianerde solche bilden. Durch Glühen zersetzen sich die Kalkerdesalze mit unorganischen Säuren im Allgemeinen ein wenig mehr, als die entsprechenden Baryterdesalze, doch immer aber in einem geringen Maafse. Die kohlensaure Kalkerde verliert ihre Kohlensäure schon bei Rothglühhitze. Die Lösungen der neutralen Salze der Kalkerde lassen das Lackmuspapier unverändert.

Durch die Färbung der Flamme mit oder ohne Hülfe des Löthrohrs kann man die Gegenwart der Kalkerde erkennen (S. 34). Vermittelst des Löthrohrs kann man die Kalkerde in ihren Verbindungen von denen der Alkalien, der Baryterde und Strontianerde auf die S. 47 angegebene Weise unterscheiden. Ihr Verhalten gegen Flüsse ist S. 49, S. 50 und S. 52 angegeben. Die schwefelsaure Kalk-

erde erkennt man auf die S. 55 angegebene Weise. — Die Gegenwart der Kalkerde kann auch durch den Spectralapparat erkannt werden (S. 38).

In den Auflösungen unterscheidet man die Kalkerde von den Alkalien, wie die Baryterde. Von der Baryterde unterscheidet sich die Kalkerde, wie die Strontianerde, durch ihr Verhalten gegen unterschweflichtsaures Natron und Kieselfluorwasserstoffsäure, und von der Baryterde und Strontianerde durch das Verhalten gegen arsenichte Säure und gegen eine Lösung von schwefelsaurer Kalkerde.

X. Magnesium. Mg.

Das Magnesium ist silberweifs, hart, dehnbar, hat das spec. Gewicht 1,75, schmilzt schon bei mäfsiger Rothglühhitze, und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, bei welcher Zink sich verflüchtigt (Déville). Bei einer Temperatur, bei welcher das Glas weich wird, verbrennt es in der atmosphärischen Luft oder in Sauerstoffgas mit dem lebhaftesten Glanze und verwandelt sich in Magnesia. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, wenn diese trocken ist, in feuchter Luft verliert es nach und nach seinen Metallglanz und überzieht sich endlich mit einer Schicht von Magnesiahydrat. Durch reines Wasser wird das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt. Von verdünnten Säuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Wird es auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, so entzündet sich das entweichende Wasserstoffgas. Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas und concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von schweflichter Säure auf.

Magnesia. MgO.

In reinem Zustand ist die Magnesia ein weifses Pulver, welches in Wasser, namentlich in heifsem Wasser, aufserordentlich wenig löslich ist. Wird es aber auf Lackmuspapier gelegt und befeuchtet, so bläut es dasselbe. Bei starker Rothglühhitze ist die Magnesia unschmelzbar. Ist die Magnesia bei ihrer Bereitung nur bis zu 300° erhitzt worden, so erwärmt sie sich stark mit Wasser. Die selbst durch schwaches Glühen dargestellte Magnesia erhitzt sich mit Wasser nicht. Sie löst sich leicht in Säuren auf, nach starkem Glühen indessen nur langsam. Ist die Magnesia der stärksten Weifsglühhitze ausgesetzt gewesen, so löst sie sich so langsam in Säuren auf, dafs sie oft für unauflöslich darin gehalten werden kann.

In den Lösungen der Magnesiasalze wird durch Kali- und Natronhydrat ein voluminöser Niederschlag von Magnesiahydrat hervorgebracht, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ganz unauf-

löslich ist *). Durch Zusetzen von ammoniakalischen Salzen kann es vollständig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden, wird aber beim Kochen mit einem Ueberschufs des Alkalis durch Zersetzung des ammoniakalischen Salzes wiederum gefällt.

Ammoniak bringt in neutralen Magnesiasalzen einen Niederschlag von Magnesiahydrat hervor; aber nur ein Theil der Magnesia wird gefällt, indem ein anderer Theil mit dem erzeugten ammoniakalischen Salze ein Doppelsalz bildet, welches durch Ammoniak nicht zersetzt wird. Setzt man daher ein ammoniakalisches Salz oder freie Säure hinzu, so wird durch Ammoniak gar keine Fällung erzeugt.

Kohlensaures Kali und Natron bewirken einen voluminösen Niederschlag einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat, die in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist. Der Niederschlag ist leicht in ammoniakalischen Salzen bei gewöhnlicher Temperatur löslich, wird aber durch Erhitzen mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkalis wiederum gefällt. — Zweifach-kohlensaures Kali und Natron erzeugen in Magnesialösungen keinen Niederschlag; wenn man aber das Ganze auch nur sehr wenig erbitzt, so entsteht eine Fällung, die nach dem gänzlichen Erkalten sich nach und nach auflöst, wenn das Erhitzen nur kurze Zeit gedauert hat, aber bleibend wird, wenn lange und anhaltend gekocht worden ist.

Die Lösung des anderthalbfach- und zweifach-kohlensauren Ammoniaks bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung hervor, wohl aber beim Erhitzen. Fügt man indessen zu einer concentrirten Lösung des Magnesiasalzes eine concentrirte Lösung der genannten Ammoniaksalze und dann noch concentrirtes Ammoniak, so dafs einfach-kohlensaures Ammoniak entstehen kann, so bildet sich nach und nach ein krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Ammoniak, und die Magnesia kann gänzlich aus der Lösung abgeschieden werden.

Kohlensaure Baryterde fällt die Magnesia aus ihren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei längerem Kochen wird die Magnesia aus der Lösung der schwefelsauren Magnesia vollständig, aber aus der der salpetersauren Magnesia und des Chlormagnesiums nur theilweise gefällt. — Barytwasser und Kalkwasser fällen die Magnesia aus den Lösungen ihrer Salze als einen voluminösen Niederschlag von Magnesiahydrat.

Wird zu der Lösung eines neutralen Magnesiasalzes Weinsteinsäure hinzugefügt und darauf Ammoniak im Ueberschufs, so erfolgt

*) Durch Berührung mit der Luft färbt sich der Niederschlag nicht braun, wodurch er sich vom Manganoxydulhydrat unterscheidet.

nicht sogleich eine Ausscheidung von weinsteinsaurer Magnesia, sondern erst nach einiger Zeit; die Magnesia wird aber nicht vollständig ausgeschieden. Ein Zusatz von Chlorammonium verhindert die Ausscheidung der weinsteinsauren Magnesia; nur beim Kochen entsteht dann ein Niederschlag. — Phosphorsaures Natron fällt aus solchen Lösungen die ganze Menge der Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Setzt man zu der Lösung eines neutralen Magnesiasalzes Weinsteinsäure und übersättigt mit einem kohlensauren Alkali, so erhält man auch nach langer Zeit keine Fällung; es erfolgt dann indessen eine Fällung, wenn Ammoniak hinzugesetzt wird. Hat man mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, so kann man durch phosphorsaures Natron die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen.

Phosphorsaures Natron bringt in concentrirten Lösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia hervor. In sehr verdünnten Lösungen entsteht erst beim Erhitzen eine Fällung, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Die überstehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier, besonders nach dem Erhitzen. — Wenn eine Magnesialösung so verdünnt ist, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag mit phosphorsaurem Natron erzeugt, so entsteht, wenn man Ammoniak im Ueberschufs hinzufügt, nach einiger Zeit ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Eben so wird die Magnesia vollständig aus einer Lösung gefällt, die bedeutende Mengen von ammoniakalischen Salzen enthält, wenn man zu derselben phosphorsaures Natron und freies Ammoniak hinzufügt. Die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in Lösungen ammoniakalischer Salze nicht löslich. Bei Anwesenheit sehr grofser Mengen derselben kann sie später entstehen; ihr Erscheinen wird dann durch fleifsiges Umrühren beschleunigt.

Oxalsäure bringt in Magnesialösungen keine Fällung hervor. Hat man nur wenig Oxalsäure zur Magnesialösung hinzugefügt, so kann Ammoniak noch einen Niederschlag hervorbringen; hat man aber viel davon angewandt, so geschieht dies nicht, weil dann zu viel von ammoniakalischem Salz entsteht, das die Fällung hindert. Neutrales oxalsaures Kali fällt aus concentrirten Lösungen neutraler Magnesiasalze nach einiger Zeit oxalsaure Magnesia.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt auch in concentrirten Magnesialösungen keine Fällung.

Eine wässrige Lösung von schweflichter Säure erzeugt in den Magnesiasalzen keinen Niederschlag, wenn auch die Lösung mit Ammoniak gesättigt wird. Selbst beim Kochen erzeugt sich dann keine Fällung.

Kaliumeisencyanür bewirkt nach einiger Zeit in concentrirten

Magnesialösungen einen weifsen Niederschlag, aus einer Verbindung von Magnesiumeisencyanür und dem Fällungsmittel bestehend.

Schwefelammonium bringt in Lösungen neutraler Magnesiasalze keine Fällung hervor. Enthält das Reagens aber freies Ammoniak, so kann besonders bei längerem Stehen ein Niederschlag von Magnesiahydrat entstehen.

Die Magnesiasalze sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. Die Magnesia bildet mit mehreren Säuren lösliche Salze, mit welchen die alkalischen Erden unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden. Die löslichen Magnesiasalze haben einen sehr bitteren Geschmack. Durch Glühen werden die meisten Salze der Magnesia, besonders wenn sie wasserhaltig sind, zersetzt; am meisten widersteht der Zersetzung durch erhöhte Temperatur die schwefelsaure Magnesia, welche erst bei Weifsglühhitze die Schwefelsäure verliert, aber auch nach starker Rothglühhitze nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Die kohlensaure Magnesia verliert die Kohlensäure bei dunkler Rothglühhitze; die Hydrat enthaltende künstlich dargestellte kohlensaure Magnesia verliert schon bei 300° fast die ganze Menge der Kohlensäure und des Wassers. Die Lösungen der neutralen Magnesiasalze, auch der mit starken Säuren, lassen das Lackmuspapier unverändert.

Durch das Löthrohr findet man die Magnesia besonders vermittelst salpetersaurer Kobaltlösung (S. 54).

Die Salze der Magnesia unterscheiden sich von denen der Alkalien dadurch, dafs in den Lösungen derselben, wenn sie neutral sind, und sie keine ammoniakalische Salze enthalten, durch Ammoniak und durch kohlensaures Kali oder Natron weifse Niederschläge entstehen. Von den Lösungen der Salze der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde können sie dadurch unterschieden werden, dafs in diesen Ammoniak keine Fällung erzeugt. Sind die Auflösungen der Magnesia sauer, so werden die Salze des Kalis, des Natrons und des Ammoniaks von denen der Magnesia dadurch unterschieden, dafs, wenn diese mit Ammoniak übersättigt sind, durch phosphorsaures Natron ein Niederschlag erzeugt wird; von den Lösungen der Lithionsalze, dafs in ihnen durch Kali- oder Natronhydrat ein starker Niederschlag erzeugt wird, besonders wenn das Ganze (bei Anwesenheit von ammoniakalischen Salzen) gekocht wird; von den Lösungen der Baryterde und Strontianerde dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag erzeugt, und von den Lösungen der Kalkerde durch ihr Verhalten gegen Oxalsäure.

XI. Aluminium. Al.

Das reine Aluminium ist weifs, mit einem kleinen Stich ins Blaue; frisch gegossen ist es weich wie reines Silber, nach dem Hämmern

und Walzen hart wie Eisen. Es ist schwach magnetisch, schmilzt schwerer als Zink, doch leichter als Silber; das spec. Gewicht ist 2,67. — Durch die Luft wird es selbst bei starkem Glühen nicht oxydirt, durch Wasser erst bei starker Glühhitze, und dann nur langsam. In concentrirter und in verdünnter Salpetersäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei der Kochhitze nur äufserst langsam auf. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach langer Zeit kaum merklich angegriffen, durch Chlorwasserstoffsäure von jeder Concentration und von Königswasser aber unter Wasserstoffgasentwicklung leicht gelöst. Durch eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat wird es namentlich beim Erhitzen unter starker Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Durch Chlorwasserstoffgas wird es schon bei niedriger Temperatur in flüchtiges Chloraluminium verwandelt.

Thonerde. AlO^3.

Als Hydrat ist die Thonerde weifs, gelinde getrocknet hornartig und häufig schwach gelblich gefärbt. Selbst nach ziemlich starkem Glühen erwärmt sich die Thonerde, wenn man sie mit Wasser mengt. Nach anhaltender Weifsglühhitze hat sie indessen diese Eigenschaft verloren. In Wasser ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich leicht auf, wenn sie nicht vorher geglüht ist. Durch Glühen wird sie aber schwerlöslich und in manchen Säuren fast ganz unlöslich. Man löst sie dann am leichtesten in frisch zerriebenem Zustande durch Erhitzen mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen von concentrirter Schwefelsäure und von Wasser auf, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder auch mit saurem schwefelsaurem Ammoniak *). Weder in geglühtem, noch auch in frisch gefälltem und feuchtem Zustande zersetzt die Thonerde eine Lösung von Chlorammonium beim Kochen. Wird Thonerde oder ein Thonerdesalz mit Chlorammonium gemengt, und das Gemenge geglüht, so verflüchtigt sich bisweilen die ganze Menge, öfters indessen nur ein Theil der Thonerde als Chloraluminium. Ist die Thonerde stark geglüht worden, so verflüchtigt sie sich auch durch erneutes Glühen mit Chlorammonium nicht vollständig, weil sie durch das lange Glühen endlich eine solche Dichtigkeit erlangt, dafs sie der Zerlegung durch Chlorammonium widersteht. Enthält ein Thonerdesalz Natron oder Kali, wie der Alaun, so verflüchtigt sich nur wenig Chloraluminium, weil dasselbe mit den alkalischen Chlormetallen sehr schwer flüchtige Doppelverbindungen

*) Die in der Natur als Corund, Sapphir und Rubin vorkommende Thonerde läfst sich nur in sehr fein gepulvertem Zustande durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser auflösen.

bildet. — Wird über Thonerde trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet, so bleibt sie unverändert.

In den neutralen Lösungen der Thonerdesalze bringt Kali- oder Natronhydrat einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöslich ist *). Aus dieser Lösung wird die Thonerde, auch nach Verdünnung mit Wasser, nicht durch Kochen gefällt. Sättigt man das Alkali durch eine Säure, so wird die gelöste Thonerde gefällt, aber durch einen gröfseren Zusatz der Säure wiederum gelöst. Auch Lösungen von Chlorammonium, und von andern ammoniakalischen Salzen fällen aus den alkalischen Lösungen die Thonerde, und lösen sie im Ueberschufs hinzugesetzt nicht wieder auf.

Ammoniak fällt die Thonerde, aber in einem Uebermaafs hinzugefügt löst es eine geringe Menge derselben auf (um sie vollständig zu lösen, gehört eine aufserordentlich grofse Menge von Ammoniak). Durch Entfernung des Ueberschusses des Ammoniaks vermittelst Erwärmens wird die aufgelöste Thonerde vollständig wieder gefällt. Die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen befördert die Auflöslichkeit der Thonerde im Ammoniak nicht im Mindesten.

Fügt man zu einer etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde eine concentrirte Lösung eines Kali- oder eines Ammoniaksalzes, so entsteht nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von Alaun. Dasselbe geschieht auch, wenn man eine Lösung der Thonerde in Kalihydrat mit Schwefelsäure etwas übersättigt.

Die kohlensauren Alkalien fällen die Thonerde als Hydrat. Hat man concentrirte Lösungen und keinen bedeutenden Ueberschufs des Fällungsmittels angewandt, so entweicht Kohlensäure unter Brausen. Ein Ueberschufs des kohlensauren Alkalis löst nur eine geringe Menge von Thonerde auf. Eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Alkali bringt in der Thonerdelösung einen geringen Niederschlag hervor, der durch Umrühren verschwinden kann.

Zweifach-kohlensaures Kali und Natron erzeugen unter stärkerem Brausen eine Fällung von Thonerdehydrat; ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst fast keine Thonerde auf. — Kohlensaures Ammoniak verhält sich eben so.

Cyankalium fällt die Thonerde als Hydrat, das im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist, durch Kochen löst sich sehr wenig davon auf.

*) Nicht nur das Thonerdehydrat, sondern auch mehrere in Wasser unlösliche Verbindungen der Thonerde, z. B. mit der Phosphorsäure, der Arseniksäure u. s. w., welche sehr viele Aehnlichkeit mit dem reinen Thonerdehydrat besitzen, sind in den Alkalihydraten löslich.

Kohlensaure Baryterde fällt die Thonerde aus ihren Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Barytwasser fällt die Thonerde aus ihren Lösungen; ein Ueberschufs von Barytwasser löst den Niederschlag vollständig wieder auf; ammoniakalische Salze, wie Chlorammonium, fällen aus dieser Lösung Thonerdehydrat.

Setzt man zu einer Lösung der Thonerde Weinsteinsäure, so kann durch Uebersättigung mit Ammoniak oder mit kohlensauren Alkalien die Thonerde nicht gefällt werden *). Andere nicht flüchtige organische Säuren verhalten sich der Weinsteinsäure ähnlich. — Enthält eine Auflösung neben Thonerde noch Kalkerde und Magnesia, letztere aber nicht in zu grofser Menge, und fügt man dann Weinsteinsäure hinzu, so scheidet sich nach Uebersättigung mit Ammoniak weder weinsteinsaure Kalkerde noch Magnesia ab. Die Kalkerde kann man in solcher Lösung durch Oxalsäure erkennen und fällen, die Magnesia durch phosphorsaures Natron.

Essigsaures Kali oder Natron erzeugt in Thonerdelösungen bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag; durch Kochen kann aber die Thonerde vollständig gefällt werden. Nach dem Erkalten löst sich durch längeres Kochen viel von dem Niederschlage, oft auch die ganze Menge, auf. Der Niederschlag löst sich auch leicht und schnell in Chlorwasserstoffsäure, etwas langsam aber in Essigsäure. Auch wenn die Lösung der Thonerde eine freie starke Säure enthält, so kann durch essigsaures Alkali nach längerem Kochen die Thonerde gefällt werden; es wird dann nur eine gröfsere Menge von essigsaurem Alkali und ein längeres Kochen erfordert, um die freiwerdende Essigsäure zu verjagen, wenn die Thonerde vollständig gefällt werden soll. Es ist daher vorzuziehen, in diesem Falle die freie Säure durch kohlensaures Alkali fast zu neutralisiren, und dann essigsaures Alkali hinzuzufügen. — Auch nach Zusetzen von essigsaurem Ammoniak kann die Thonerde durch Kochen aus ihrer Lösung gefällt werden. Man neutralisirt zu dem Ende, wenn die Lösung eine freie Säure enthält, dieselbe durch Ammoniak, fügt dann essigsaures Ammoniak hinzu und kocht.

Phosphorsaures Natron bringt in Thonerdelösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde hervor, der in Kali- und Natronhydrat auflöslich ist, und aus dieser Lösung durch

*) Da in einer solchen alkalischen Lösung die Thonerde auch durch Schwefelammonium nicht gefällt werden kann, so ist es nicht möglich, sich in einer solchen Lösung durch Reagentien von der Anwesenheit der Thonerde zu überzeugen. Man ist gezwungen, die Lösung abzudampfen, den Rückstand beim Zutritt der Luft zu glühen, um die Weinsteinsäure zu zerstören, und den geglühten Rückstand durch Erhitzen in Schwefelsäure aufzulösen.

ammoniakalische Salze als reine Thonerde gefällt werden kann. Der Niederschlag der phosphorsauren Thonerde ist leicht in Chlorwasserstoffsäure aber nicht in Essigsäure löslich, und unterscheidet sich dadurch von dem Thonerdehydrat, mit welchem er im Aeufsern Aehnlichkeit hat. Wird die phosphorsaure Thonerde in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, so wird sie durch essigsaures Alkali als phosphorsaure Thonerde beim Kochen gefällt. Die gefällte phosphorsaure Thonerde ist auch bei längerer Berührung nicht in Essigsäure löslich, wodurch sie sich von reiner Thonerde, wenn diese auf gleiche Weise gefällt wird, unterscheidet. — Löst man phosphorsaure Thonerde in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt Weinsteinsäure hinzu und übersättigt mit Ammoniak, so wird dann durch schwefelsaure Magnesia phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Oxalsäure bringt keine Fällung in Thonerdelösungen hervor.

Kaliumeisencyanür erzeugt in den neutralen Salzen der Thonerde nicht sogleich einen Niederschlag; nach einiger Zeit indessen bildet sich eine starke, lange suspendirt bleibende Fällung.

Schweflichte Säure erzeugt in den Lösungen der Thonerdesalze beim Erhitzen einen starken Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder auflöst.

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung in den Lösungen der Thonerdesalze. Schwefelammonium hingegen fällt aus den neutralen Lösungen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Thonerdehydrat, das durch Kali- oder Natronhydrat vollständig aufgelöst wird.

Die Salze der Thonerde sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. Sie zeichnen sich durch einen säuerlich-süfsen und zusammenziehenden Geschmack aus. Die Thonerde bildet mit mehreren Säuren unlösliche Salze, welche indessen, wenigstens wenn sie noch feucht sind, sowohl in einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat, als auch in Chlorwasserstoffsäure (aber oft nicht in Essigsäure) löslich sind.

Die Lösungen der neutralen Thonerdesalze mit starken und auch mit sehr schwachen Säuren röthen das Lackmuspapier. Selbst die Lösungen der basischen Salze der Thonerde haben diese Eigenschaft. Durch Glühen werden die meisten Thonerdesalze, namentlich die löslichen, zersetzt; ist die Thonerde mit flüchtigen Säuren verbunden, so werden diese beim Glühen verflüchtigt, und selbst die Schwefelsäure kann aus ihrer Verbindung mit Thonerde durch Glühen verjagt werden. Das Chloraluminium in wasserfreiem Zustand ist flüchtig.

Durch das Löthrohr überzeugt man sich von der Gegenwart der Thonerde vermittelst salpetersaurer Kobaltlösung (S. 54).

Von den Salzen der Alkalien und den in Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erden unterscheiden sich die Thonerdesalze dadurch, dafs in

diesen durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht; von den Salzen der alkalischen Erden noch dadurch, dafs in diesen durch Schwefelsäure und Oxalsäure Niederschläge entstehen können, von den Salzen der Magnesia dadurch, dafs der durch Ammoniak in diesen entstehende Niederschlag in Chlorammonium auflöslich ist, und gar nicht entsteht, wenn die Lösung sauer ist. — Es sind ferner die Lösungen der Thonerde durch ihren Geschmack zu erkennen.

XII. Beryllium. Be.

Das Beryllium ist in seinem äufsern Ansehn dem Zink ähnlich. Es zersetzt das Wasser beim Kochen und selbst bei der Weifsglühhitze nicht, und wird durch die stärkste Löthrohrhitze nur oberflächlich oxydirt. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und dem des Aluminiums. Das spec. Gewicht ist 2,1. Von verdünnter Salpetersäure wird es gar nicht, von concentrirter erst beim Erhitzen angegriffen. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen es selbst in verdünntem Zustande unter Wasserstoffgasentwicklung auf; auch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat löst das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, Ammoniak indessen nicht.

Beryllerde. BeO^3.

Die Beryllerde, wenn sie aus ihrer Lösung in kohlensaurem Ammoniak durch Erhitzen gefällt worden ist, in welchem Zustand sie Wasser und auch eine geringe Menge von Kohlensäure enthält, bildet ein weifses, leichtes, lockeres Pulver, das nach schwachem Glühen mit Wasser angerührt keine Wärme entwickelt. Durch starke Weifsglühhitze wird das Pulver deutlich krystallinisch. Ist die Beryllerde durch Ammoniak niedergeschlagen, so ist sie scheinbar dichter, ähnelt der Thonerde, erwärmt sich aber nach schwachem Glühen auch nicht mit Wasser. In Wasser ist sie unlöslich. In frisch gefälltem Zustande löst sie sich leicht in Säuren auf, nach dem Glühen aber so schwer, wie die geglühte Thonerde. — Die Beryllerde zersetzt in frisch gefälltem Zustand bei anhaltendem Kochen, wenn auch langsam, die Lösung des Chlorammoniums und löst sich darin auf. Nach dem Glühen indessen zersetzt die Beryllerde das Chlorammonium in seiner Lösung nicht *). Mit Chlorammonium gemengt kann die Beryllerde als Chlorberyllium verflüchtigt werden, jedoch gewöhnlich nicht vollständig, da sie durch das längere Glühen immer schwerer durch Chlorammonium zersetzbar wird.

Kali- oder Natronhydrat erzeugen in den Lösungen der Beryllerdesalze einen voluminösen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

*) Die Beryllerde ist das einzige Sesquioxyd, welches das Chlorammonium in seiner Lösung zu zersetzen vermag. Sie unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der Thonerde.

Zur Lösung gehört indessen eine gröfsere Menge von Alkalihydrat als zur Lösung der Thonerde, und die Lösung findet langsamer statt. Durch eine Lösung von Chlorammonium wird in einer solchen Lösung ein Niederschlag von Beryllerdehydrat hervorgebracht. Die Lösung der Beryllerde in Alkalihydrat trübt sich, wenn sie nicht zu concentrirt ist, durch längeres Kochen, und die Beryllerde kann dadurch bei einem gewissen Concentrationsgrade vollständig niedergeschlagen werden *). Beim Erkalten löst sich die gefällte Beryllerde nicht wieder auf; auch wenn sie ausgewaschen ist, so ist sie in der Alkalilösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig löslich. In Säuren ist aber sowohl die ausgewaschene, als auch die nicht ausgewaschene gefällte Beryllerde leicht löslich. — Ist Beryllerde aus ihrer Lösung in Alkalihydrat durch Kochen gefällt worden, so löst sie sich wiederum auf, wenn die Lösung sehr stark, aber nicht zur gänzlichen Trocknifs abgedampft wird. Nach dem Erkalten löst sich die Masse in Wasser klar auf. — Wird die Beryllerde mit Alkalihydrat geschmolzen, so löst Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Beryllerde auf. — Die geglühte Beryllerde ist in Alkalilösungen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen unlöslich.

Ammoniak erzeugt einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, das im überschüssig hinzugefügten Ammoniak, wie das Thonerdehydrat, fast unlöslich ist. Durch Chlorammonium wird die Entstehung dieses Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur nicht gehindert, aber durch anhaltendes Erhitzen kann, wenn eine hinreichende Menge von Chlorammonium vorhanden ist, der Niederschlag sich unter Ammoniakentwicklung, wiewohl sehr langsam, wieder auflösen.

Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali und Natron bewirken einen voluminösen Niederschlag, der sich in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Ist die Lösung sehr concentrirt, so scheidet sich durch Kochen nur wenig (kohlensaure) Beryllerde aus, wohl aber wenn die Lösung vorher mit Wasser verdünnt wird. In einer Lösung von Alkalihydrat ist die aus kohlensaurer Alkalilösung durch Kochen gefällte Beryllerde, auch ohne ausgewaschen zu werden, löslich.

Fügt man zu einer Lösung von Beryllerde, die Schwefelsäure enthält, ein Kali- oder Ammoniaksalz, so entsteht keine krystallinische Ausscheidung von einem Alaun.

Kohlensaures Ammoniak löst im Ueberschufs die anfangs gefällte Beryllerde leichter auf als kohlensaures Kali oder Natron. Durch Kochen wird die Beryllerde gefällt, ist aber in einer Lösung von Kalihydrat löslich. Die geglühte Beryllerde ist in kohlensaurem Ammoniak fast ganz unlöslich.

*) Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Beryllerde von der Thonerde.

Cyankalium bringt einen starken Niederschlag hervor, der im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist.

Kohlensaure Baryterde schlägt bei gewöhnlicher Temperatur die Beryllerde aus ihren Lösungen nicht nieder, wohl aber beim Kochen. — Barytwasser bringt in den Lösungen der Beryllerde eine Fällung von Beryllerdehydrat hervor, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sich auflöst. Aus dieser Lösung wird die Beryllerde durch Kochen nicht gefällt, wohl aber durch Lösungen ammoniakalischer Salze.

Fügt man zu einer Lösung von Beryllerde Weinsteinsäure in hinreichender Menge, so wird in derselben durch Uebersättigung mit Ammoniak oder mit Alkalihydrat keine Fällung hervorgebracht. Es erfordert aber die Beryllerde eine gröfsere Menge von Weinsteinsäure als die Thonerde, um durch Alkalien unfällbar zu werden. Ist aber eine Lösung von Beryllerde, die Weinsteinsäure enthält, mit einem Ueberschufs von Kalihydrat versetzt worden, so kann durch längeres Kochen die Beryllerde aus dieser Lösung, wenn auch nicht vollständig, gefällt werden. Die gefällte Beryllerde enthält nach dem Auswaschen keine Weinsteinsäure.

Essigsaures Natron erzeugt in Beryllerdelösungen beim Kochen keinen Niederschlag, durch welches Verhalten die Beryllerde sich von der Thonerde unterscheidet.

In einer neutralen Beryllerdelösung bewirkt phosphorsaures Natron einen voluminösen Niederschlag. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur in Kalihydrat löslich, obgleich etwas schwer. Aus dieser Lösung wird durch Kochen Beryllerde, die keine Phosphorsäure enthält, aber nicht vollständig gefällt. — Die phosphorsaure Beryllerde ist in Essigsäure, wiewohl langsam, löslich.

Oxalsäure bringt keinen Niederschlag hervor.

Kaliumeisencyanür erzeugt in Beryllerdelösungen nicht sogleich einen Niederschlag; nach einiger Zeit indessen gerinnt die Lösung zu einer Gallerte, welche bei dem geringsten Eisengehalte der Beryllerde bläulich erscheint.

Schweflichte Säure erzeugt in den Lösungen der Beryllerdesalze beim Erhitzen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff fällt Beryllerdelösungen nicht, Schwefelammonium aber erzeugt in neutralen Beryllerdelösungen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Beryllerdehydrat.

Die Salze der Beryllerde sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. Sie zeichnen sich durch einen süfsen Geschmack aus. Durch Glühen werden die meisten Beryllerdesalze, namentlich die löslichen, zersetzt, und auch die schwefelsaure Beryllerde verliert beim starken Glühen die Schwefelsäure gänzlich. Das Chlorberyllium in wasserfreiem Zustand ist flüchtig.

Die Lösungen der neutralen Beryllerdesalze röthen das Lackmuspapier. Durch das Löthrohr unterscheidet sich die Beryllerde von der Thonerde durch salpetersaure Kobaltlösung (S. 54) und durch das Verhalten zu Phosphorsalz und Borax (S. 49).

Die Beryllerde unterscheidet sich in ihren Salzen von den Alkalien, den alkalischen Erden und der Magnesia, wie die Thonerde (S. 209). Von der Thonerde aber unterscheidet sich die Beryllerde durch das Verhalten gegen kohlensaure Alkalien, namentlich gegen kohlensaures Ammoniak, ferner durch das Verhalten der Lösung in Kalihydrat beim Kochen, so wie durch das gegen kohlensaure Baryterde. Es sind ferner die Salze der Beryllerde an ihrem Geschmack zu erkennen.

XIII. Yttrium. Y.

In metallischem Zustande ist das Yttrium wenig bekannt.

Yttererde. YO.

Das Hydrat der Yttererde ist farblos und voluminös. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an. Nach dem Glühen ist die Yttererde, wenn sie möglichst rein ist, milchweifs und leicht auflöslich in Säuren. Selbst nach starker Weifsglühhitze löst sie sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Da aber die Yttererde fast immer Terbin- und Erbinerde enthält, so ist sie gewöhnlich nach dem Glühen von gelbbräunlicher Farbe. Die Yttererde zersetzt auch nach starkem Glühen beim Erhitzen die Lösung von Chlorammonium und löst sich darin auf.

Eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat erzeugt in den Lösungen der Yttererde einen voluminösen Niederschlag von Yttererdehydrat, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ganz unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so. Der Niederschlag löst sich aber beim Erhitzen vollständig wieder auf, wenn in der Lösung eine hinreichende Menge von ammoniakalischen Salzen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur aber wird die Yttererde durch Ammoniak vollständig gefällt, und auch bei Gegenwart von einer grofsen Menge von ammoniakalischen Salzen bleibt keine Spur derselben gelöst.

Lösungen von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirken einen voluminösen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, die in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels sich etwas auflöst. — Lösungen von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron verhalten sich eben so, nur ist der Niederschlag in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöslich.

Eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie zweifach-kohlensaures Kali oder Natron. Ist reines Yttererdehydrat in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, so wird es durch Kochen

der Lösung vollständig niedergeschlagen. Wird aber die Lösung eines Salzes der Yttererde mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak behandelt, so dafs die zuerst gefällte Yttererde vollständig aufgelöst wird, und kocht man die Flüssigkeit bis der Ueberschufs des kohlensauren Ammoniaks verjagt ist, so fällt die Yttererde zwar anfangs nieder, löst sich aber, indem sie das ammoniakalische Salz zersetzt, beim ferneren Kochen wieder auf. — Wenn kohlensaure Yttererde in kohlensaurem Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst ist, so schlägt sich nach einiger Zeit ein Doppelsalz von kohlensaurer Yttererde und kohlensaurem Ammoniak nieder.

Kohlensaure Baryterde fällt die Yttererde aus ihren Lösungen nicht, wenigstens nicht sogleich.

Wird zu einer Lösung der Yttererde Weinsteinsäure gesetzt, so wird dadurch die Fällung der Yttererde durch Ammoniak nicht verhindert. Anfangs erfolgt zwar durch Ammoniak oft keine Fällung, aber nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag von weinsteinsaurer Yttererde, und die ganze Menge derselben wird gefällt.

Phosphorsaures Natron fällt aus den Lösungen der neutralen Salze der Yttererde einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Yttererde; dieselbe ist in Chlorwasserstoffsäure löslich und wird aus dieser Lösung, wenn dieselbe nicht zu viel freie Säure enthält, durch Kochen gefällt; jedoch ist die Menge der gefällten phosphorsauren Yttererde nur gering, und nach dem Erkalten löst sich das Gefällte wiederum vollständig auf. Fügt man hingegen zu einer Lösung eines Yttererdesalzes Phosphorsäure und kocht die verdünnte Lösung einige Zeit, so scheidet sich die phosphorsaure Yttererde als ein schwerer Niederschlag aus, der sich zum Theil fest an die Wand des Gefäfses absetzt. Beim Erkalten löst sich derselbe nicht wieder auf*). Diese Erscheinung erfolgt auch, wenn ziemlich viel freie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. In einer zu grofsen Menge dieser Säuren indessen löst sich der Niederschlag auf.

Oxalsäure und oxalsaure Alkalien bringen selbst in etwas sauren Lösungen der Yttererde einen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Yttererde hervor, die in Wasser ganz unauflöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt die Lösungen der Yttererde nicht. Die schwefelsaure Yttererde ist sogar in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslicher als in Wasser.

Kaliumeisencyanür giebt einen weifsen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt keinen Niederschlag. Schwe-

*) Dieses merkwürdige Verhalten der phosphorsauren Yttererde ist Veranlassung gewesen, dafs man dieselbe eine Zeit hindurch für eine eigenthümliche Erde gehalten hat.

felammonium schlägt aus den neutralen Yttererdelösungen Yttererdehydrat nieder.

Die Salze der Yttererde sind farblos; bisweilen indessen haben sie einen sehr schwachen Stich ins amethystrothe, der aber von verunreinigenden Stoffen herrühren kann. Sie haben einen süfsen und zusammenziehenden Geschmack.

Die Lösungen der neutralen Yttererdesalze auch mit starken Säuren lassen das Lackmuspapier unverändert. Durch sehr starkes Glühen verliert die schwefelsaure Yttererde den gröfsten Theil ihrer Säure. – Durch das Löthrohr kann die Ytterde nicht gut von ähnlichen Oxyden unterschieden werden.

Von den Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden und der Magnesia unterscheiden sich die Salze der Yttererde, wie die der Thonerde. Von diesen und von der Beryllerde unterscheidet sich die Yttererde besonders durch die Unlöslichkeit in Kali- oder Natronhydrat, so wie dadurch, dafs sie mit Oxalsäure ein unlösliches Salz bildet, und nach dem Glühen in Säuren leicht löslich ist. Auch an ihrem Geschmack sind die Salze der Yttererde zu erkennen.

XIV. Terbium. Tr.

In metallischem Zustande ist dasselbe unbekannt.

Terbinerde. TrO.

In reinem Zustande ist sie noch unbekannt, indem sie ganz frei von Yttererde und Erbinoxyd noch nicht dargestellt ist. Nach dem Glühen ist sie gelb, ganz rein aber wahrscheinlich nicht. Sie ist eine schwächere Base als die Yttererde; aus einer Lösung beider wird sie daher durch geringe Mengen von Ammoniak früher als die Yttererde gefällt. — Die Salze haben einen Stich ins amethystrothe. Das schwefelsaure verwittert bei 50° und wird milchweifs. Die Auflösungen verhalten sich gegen Reagentien, wie die Yttererde (Mosander).

XV. Erbium. E.

In metallischem Zustand ist dasselbe unbekannt.

Erbinoxyd. EO.

Es ist dunkelgelb. Wenn es durch Glühen aus dem neutralen salpetersauren oder oxalsauren Salze erhalten ist, so ist es blasser von Farbe. Durch Erhitzen in Wasserstoffgas wird es farblos; beim Glühen an der Luft nimmt es aber seine frühere Farbe wieder an, die es also einer sehr kleinen Einmengung einer höheren Oxydationsstufe

verdankt. Es ist eine schwächere Base als die Terbinerde und die Yttererde, und wird daher aus einer Lösung, welche alle drei Basen enthält, durch Ammoniak zuerst gefällt. Es löst sich leicht in Säuren zu farblosen Lösungen auf; bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist kein deutlicher Chlorgeruch zu bemerken. Die Salze scheinen farblos zu sein; einige indessen zeigen einen Stich ins Rothe. Das schwefelsaure Salz verwittert nicht bei 80°. — Die Auflösungen der Salze verhalten sich gegen Reagentien, wie die der Yttererde.

XVI. Cer. Ce.

Das bis jetzt dargestellte Cer ist Lanthan- und Didym-haltig gewesen; (das reine Cer ist fast unbekannt). Es ist ein braunes Pulver, das schon ohne Zusatz von Säuren aus Wasser langsam bei gewöhnlicher, schneller bei etwas erhöhter Temperatur Wasserstoffgas entwikkelt. Säuren beschleunigen die Oxydation.

Ceroxydul. CeO.

In wasserfreiem Zustand durch Glühen in Wasserstoffgas aus dem Ceroxyd erhalten ist es ein blaugraues Pulver, das beim Zutritt der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung sich schnell in Ceroxyd verwandelt (Rammelsberg). Das frisch gefällte Hydrat ist weifs, wird aber bei längerer Behrührung mit der Luft gelblich, indem es Sauerstoff und Kohlensäure anzieht und sich in Ceroxydhydrat und in kohlensaures Ceroxydul verwandelt. Beim Zutritt der Luft geglüht, verwandelt es sich in Ceroxyd und wird gelb; enthält es Didymoxyd, so ist die Farbe des geglühten Oxyds zimmtbraun oder dunkelbraun.

Das Hydrat des Oxyduls löst sich leicht in Säuren auf. Es zersetzt die Lösung des Chlorammoniums und kann sich beim Erhitzen darin lösen. Durch Erhitzen mit Salpetersäure kann es nicht zu Ceroxyd oxydirt werden.

Kali- oder Natronhydrat fällt aus der Lösung einen weifsen voluminösen Niederschlag von Ceroxydulhydrat, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ganz unlöslich ist und durch Kochen nicht verändert wird. Beim Zutritt der Luft wird der Niederschlag gelblich.

Ammoniak verhält sich ähnlich, nur wird der Niederschlag weit langsamer an der Luft gelblich, als der durch Kali- oder Natronhydrat gefällte. Er kann filtrirt werden, ohne auf dem Filtrum ausgebreitet, gelblich zu werden. Wenn man aber, nachdem das Hydrat durch Ammoniak gefällt ist, das Ganze bis zu einem kleinen Volumen abdampft und an der Luft stehen läfst, so wird der Niederschlag gelblich, was auch geschieht, wenn man Kalihydrat hinzufügt

und erwärmt. Fällt man Ceroxydulhydrat durch Ammoniak aus einer Lösung, die viel eines ammoniakalischen Salzes enthält, und erhitzt das Ganze längere Zeit, so kann das Oxydul vollständig aufgelöst werden.

Eine Lösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron erzeugt einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul, das sehr wenig in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Lösungen von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron und von kohlensaurem Ammoniak lösen mehr Ceroxydul auf. In der Lösung des Ceroxyduls in kohlensaurem Ammoniak oxydirt sich dasselbe durch langes Stehen, und die Lösung wird etwas gelblich. Enthält eine Ceroxydullösung Lanthan und Didymoxyd, so wird die Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak dadurch vermindert.

Phosphorsaures Natron erzeugt einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure, aber nicht in Essigsäure, löslich ist.

Oxalsäure bringt eine weifse Fällung von oxalsaurem Ceroxydul hervor, das in überschüssiger Oxalsäure nicht löslich ist; das Cer wird vollständig aus der Lösung gefällt, selbst wenn diese etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält; eine gröfsere Menge derselben löst aber den Niederschlag auf; durch Sättigung mit Ammoniak kann er indessen wieder erzeugt werden. In ammoniakalischen Salzen ist er nicht löslich.

Fügt man zu einer Ceroxydullösung Weinsteinsäure, so wird durch Ammoniak und durch Kalihydrat zuerst eine Fällung erzeugt, die sich sehr leicht in einem Ueberschufs des Alkalis auflöst. Die Lösungen färben sich nach und nach gelblich. Fügt man zu den alkalischen Lösungen etwas Chlorwasserstoffsäure, so entsteht wiederum ein Niederschlag, der sich aber in mehr Chlorwasserstoffsäure auflöst. Fügt man zur Lösung so viel Ammoniak hinzu, dafs der Niederschlag sich wieder löst, so kann man durch Oxalsäure das Ceroxydul fällen, indem nach und nach die gelbliche Flüssigkeit farblos wird. — Uebersättigt man eine mit Weinsteinsäure versetzte Ceroxydullösung mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Natron, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich nicht in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst, aber in sehr vielem Wasser zum Theil löslich ist.

Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali fällt aus nicht zu verdünnten Ceroxydullösungen nach kurzer Zeit einen schweren krystallinischen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Ceroxydul-Kali, der sehr schwerlöslich in Wasser, aber ganz unlöslich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ist. Der Niederschlag entsteht auch, wenn die Lösung etwas freie Säure enthält, und ist in derselben nicht löslich. — Aehnlich verhält sich schwefelsaures Natron.

Uebrigens werden in der Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls durch concentrirte Lösungen der verschiedensten Kali- sowie Natronsalze starke Niederschläge von den schwerlöslichen Doppelsalzen des schwefelsauren Ceroxyduls mit den schwefelsauren Alkalien erzeugt, wie durch Chlorkalium, durch Chlornatrium, durch essigsaures Natron, und durch andere. Sie entstehen bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, doch sogleich beim Erhitzen. Ammoniakalische Salze zeigen eine ähnliche Wirkung nicht, oder nur in einem sehr geringen Grade.

Kohlensaure Baryterde fällt das Ceroxydul bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit vollständig.

Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen Niederschlag hervor. — Auch Cyankalium erzeugt einen weifsen, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Uebermangansaures Kali wird langsam durch eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls entfärbt; gröfsere Mengen von übermangansaurem Kali erhalten die rothe Farbe der Manganoxydlösungen.

Schwefelammonium giebt in den neutralen Ceroxydullösungen einen weifsen Niederschlag von Ceroxydulhydrat. Durch sehr geringe Beimengungen von Eisen oder Kobalt wird der Niederschlag schwarz. — Schwefelwasserstoff bewirkt in Ceroxydullösungen keine Fällung.

Die Salze des Ceroxyduls sind farblos; nur einige sind schwach amethystfarben, wie die Manganoxydulsalze. Das Oxydul bildet mit Säuren lösliche und unlösliche Salze. Ihr Geschmack ist süfs und etwas zusammenziehend. Die Lösungen der neutralen Salze lassen das Lackmuspapier fast unverändert, oder röthen dasselbe sehr schwach.

Durch die Löthrohrflamme wird das Ceroxydul in Oxyd verwandelt. Von Borax und Phosphorsalz wird es in der äufsern Flamme zu einer gelbrothen Perle aufgelöst, deren Farbe beim Erkalten abnimmt, so dafs sie oft ganz verschwindet. Auch durch die innere Flamme verschwindet die Farbe. Geflattert wird das Glas mit Borax emailweifs. Auch durch einen gröfseren Zusatz von Oxydul wird das Glas von selbst emailweifs. Ein Gehalt von Kieselsäure verhindert, dafs das Boraxglas emailweifs wird, und dann sind die Oxyde des Cers schwer durch das Löthrohr von denen des Eisens zu unterscheiden.

Das Ceroxydul unterscheidet sich von den Alkalien, den alkalischen Erden und der Magnesia, wie die Thonerde. Durch sein Verhalten gegen Kali- und Natronhydrat und Oxalsäure unterscheidet sich das Ceroxydul von der Thonerde und der Beryllerde. Von der Yttererde, mit welcher das Ceroxydul viel Aehnlichkeit hat und fast immer in der Natur gemeinschaftlich vorkommt, unterscheidet sich das gefällte

Ceroxydul dadurch, dafs wenn er Didym enthält, es durch Glühen braunroth wird, und in der äufseren Flamme gelbrothe Perlen mit Borax und Phosphorsalz giebt, während die Yttererde, wenn sie rein ist, beim Glühen weifs oder nur gelblich bleibt und farblose oder milchweifse Perlen vor dem Löthrohr giebt. Dann unterscheidet sich die Yttererde vom Ceroxydul noch durch das Verhalten gegen schwefelsaures Kali, so wie gegen Weinsteinsäure.

Ceroxyd $Ce^3 O^4$. *)

Das Ceroxyd ist in seinem reinen Zustande gelb; wenn es noch heifs ist, so ist die Farbe dunkler. Nur wenn es Lanthan oder vielmehr Didym enthält, so ist das Ceroxyd braun, wenn auch die Menge des letzteren Oxyds nur gering ist. Es ist nach dem Glühen fast unlöslich in einer Lösung von Chlorammonium, durch welche nur sehr geringe Spuren von Ceroxydul ausgezogen werden; es ist ferner fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure; das beste Lösungsmittel des geglühten Oxyds ist concentrirte Schwefelsäure, die mit einer kleinen Menge Wasser verdünnt sein kann. Dieselbe löst das Oxyd bei gelindem Erwärmen ohne Zersetzung zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Wenn hingegen das Ceroxyd Lanthan- und Didymoxyd enthält, oder auch andere starke Basen, so löst es sich zum Theil in Chlorwasserstoffsäure (unter Chlorentwickelung) und in Salpetersäure gemeinschaftlich mit diesen Oxyden auf. Wenn man daher Ceroxyd mit Magnesia geglüht hat, so ist es ebenfalls zum Theil in jenen Säuren löslich **).

*) Gewöhnlich nennt man diese Oxydationsstufe des Cers Ceroxyd-Oxydul, und nimmt sie als zusammengesetzt an aus Ceroxydul CeO und einem Ceroxyd von der Zusammensetzung $Ce^2 O^3$. Ein solches ist aber bis jetzt noch nicht dargestellt worden, und noch viel weniger ist es geglückt, das Oxyd $Ce^3 O^4$ in dieses Oxyd und in Oxydul zu zerlegen, wie dies bei ähnlichen Oxyden anderer Metalle gelungen ist, wie beim Eisenoxyd-Oxydul, Manganoxyd-Oxydul, Uranoxyd-Oxydul und anderen Man kann daher, ungeachtet der ungewöhnlichen Zusammensetzung, dies Oxyd für ein eigenthümliches halten und es Ceroxyd nennen.

**) Man hat das Ceroxyd vom Lanthan- und Didymoxyd auf die Weise zu reinigen gesucht, dafs man es, nach dem Glühen mit Magnesia, durch Salpetersäure in das krystallisirbare Doppelsalz von salpetersaurem Ceroxyd und salpetersaurer Magnesia zu verwandeln suchte. Die beste Reinigung des Ceroxyds scheint indessen die zu sein, dafs man das geglühte Ceroxyd zuerst durch höchst schwache Salpetersäure von den Oxyden des Lanthans und Didyms so viel wie möglich zu befreien sucht, dann das rückständige Oxyd in concentrirter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen auflöst, den gröfsten Theil der überschüssigen Schwefelsäure durch Erhitzen vertreibt, durch Krystallisation das schwefelsaure Ceroxyd darstellt, und darauf dieses Salz durch vieles heifses Wasser zersetzt. Wenn man das ausgeschiedene basische schwefelsaure Ceroxyd bei starker Hitze beim Zutritt der Luft glüht, sodann von Neuem in concentrirter Schwefelsäure

Das Hydrat des Oxyds ist in feuchtem Zustande von hellgelber Farbe; nach dem Trocknen bildet es eine glasartige Masse, die ein gelbes Pulver giebt. Es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf, besonders bei gelindem Erwärmen, aber unter starker Chlorentwicklung, und verwandelt sich in Cerchlorür. Anfangs ist die Lösung noch gelb; sie wird aber bald farblos. Das Hydrat löst sich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, und giebt mit ihnen gelbbraune Lösungen, aus denen krystallisirte Ceroxydsalze erhalten werden können. Bei dieser Lösung reducirt sich oft ein Theil des Oxyds zu Oxydul, und die krystallisirten Salze enthalten neben Ceroxyd ($Ce^3 O^4$) auch noch Oxydul (Rammelsberg). — In verdünnten Säuren löst sich das Hydrat nicht auf.

Manche Salze des Ceroxyds, namentlich das schwefelsaure Ceroxyd und dessen Verbindungen mit schwefelsauren Alkalien, werden durch Wasser zersetzt und geben basische Salze von gelblicher Farbe; durch Kochen wird der Niederschlag noch beträchtlicher. In wenigem Wasser löst sich das krystallisirte schwefelsaure Ceroxyd ohne Zersetzung auf; die Lösung hat eine gelbe Farbe. — Die salpetersauren Salze des Ceroxyds werden weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen durch Wasser zerlegt.

Fügt man zu der klaren Lösung des schwefelsauren Salzes eine kleine Menge von Kali- oder Natronhydrat, so erhält man einen gelblichen Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Ceroxyd. Ein Ueberschufs von Alkalihydrat erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag, der in der Farbe einige Aehnlichkeit mit dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelmangan hat.

Ammoniak verhält sich ebenso. Wird zu der klaren Lösung des schwefelsauren Ceroxyds in wenigem Wasser viel Chlorammonium als Pulver gesetzt, darauf Ammoniak in einem kleinen Ueberschufs, sodann viel Wasser und erhitzt man dann das Ganze längere Zeit unter Erneuerung des verdampften Wassers, filtrirt den fleischfarbenen Niederschlag des Ceroxyds, so wird in der filtrirten Flüssigkeit nur dann durch Oxalsäure ein Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul erzeugt, wenn Ceroxydul im Salze enthalten war.

auflöst, das schwefelsaure Ceroxyd wiederum krystallisiren läfst, so erhält man durch Zerlegung desselben vermittelst heifsen Wassers ein basisches schwefelsaures Ceroxyd, das man frei von Lanthan- und Didymoxyd halten kann. Man stellt daraus ein reines Ceroxyd dar, indem man es mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es löst sich darin beim Erwärmen unter Chlorentwicklung auf; aus der Lösung des Cerchlorürs fällt man nach Sättigung mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak oxalsaures Ceroxydul, das beim starken Glühen an der Luft reines Ceroxyd $Ce^3 O^4$ giebt. Man kann auch aus dem erhaltenen basisch schwefelsauren Ceroxyd unmittelbar durch Glühen das Ceroxyd darstellen. Das Glühen mufs indessen vermittelst eines Gebläses bewirkt werden; beim Glühen vermittelst einer gewöhnlichen Lampe behält das Ceroxyd noch etwas Schwefelsäure.

Einfach kohlensaures Natron giebt einen starken weifsen Niederschlag, von dem sich nur Spuren in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflösen; die Lösung färbt sich nicht gelblich. Zweifach kohlensaures Natron erzeugt ebenfalls einen weifsen Niederschlag, der aber durch einen grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels gelöst wird; die Lösung ist gelblich. Beim Kochen sondert sich aus dieser ein weifser Niederschlag von dichterer Beschaffenheit ab.

Eine geringe Menge von Oxalsäure bringt einen braunrothen, eine gröfsere aber einen weifsen Niederschlag hervor, der nur aus oxalsaurem Ceroxydul besteht.

Eine nicht zu verdünnte Lösung von Weinsteinsäure löst das krystallisirte schwefelsaure Ceroxyd ohne Ausscheidung eines basischen Salzes zu einer gelbröthlichen Flüssigkeit auf, die auch durch Verdünnen mit vielem Wasser sich nicht trübt. Nach einer viertel bis halben Stunde entfärbt sich die Lösung vollständig und enthält nur Oxydul. Alkalihydrate bringen dann einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist; die farblose Lösung färbt sich an der Luft gelb.

Kohlensaure Baryterde zur concentrirten Lösung gesetzt färbt sich gelblich; nach wenigen Stunden ist das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt.

Kaliumeisencyanür giebt einen gelben Niederschlag.

Eine Lösung von schweflichter Säure entfärbt sogleich die gelbe Lösung ohne einen Niederschlag zu erzeugen, und verwandelt das Ceroxyd sogleich in Oxydul. Auch wenn man die Krystalle des schwefelsauren Ceroxyds mit schweflichter Säure übergiefst, lösen sie sich beim Umschütteln zu einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul auf.

Schwefelwasserstoffwasser löst die Krystalle des schwefelsauren Ceroxyds unter Abscheidung von Schwefel zu schwefelsaurem Ceroxydul auf.

Die Salze des Ceroxyds sind gelb oder gelbroth gefärbt. Ihr Geschmack ist süfs zusammenziehend, doch minder süfs, als der der Oxydulsalze. Ihre Lösung in wenig Wasser röthet das Lackmuspapier.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Ceroxydsalze wie die Oxydulsalze.

Das Ceroxyd läfst sich in seinen Salzen sehr gut durch die Zersetzbarkeit der schwefelsauren Salze durch Wasser erkennen, das basisches Salz daraus abscheidet, ferner durch die Entwicklung von Chlor, wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, und durch die leichte Reducirbarkeit zu Ceroxydul durch schweflichte Säure (auch Weinsteinsäure) und durch Schwefelwasserstoff.

XVII. Lanthan. La.

In metallischem Zustande ist das Lanthan sehr wenig bekannt.

Lanthanoxyd La O.

Das Lanthanoxyd ist weiſs mit einem schwachen Stich ins Lachsrothe, was noch von einer geringen Beimengung von Didymoxyd herrühren mag. Durch anhaltendes Glühen wird es nicht verändert. In Wasser gelegt, verbindet es sich allmälig damit zu Lanthanoxydhydrat, und zerfällt zu einem weiſsen Pulver. Dies ist auch der Fall, wenn das Oxyd bis zum Weiſsglühen erhitzt war. Der Erfolg ist sehr rasch, wenn das Wasser bei einer Temperatur von nahe 100° erhalten wird. Das Hydrat und das geglühte Oxyd zersetzen die Lösung des Chlorammoniums und lösen sich unter Ammoniakentwicklung beim längeren Erhitzen darin auf. Sowohl das Hydrat als auch das geglühte Oxyd lösen sich leicht in verdünnten Säuren auf.

Die Reactionen der Lösungen der Lanthanoxydsalze sind denen der Ceroxydulsalze sehr ähnlich. Sie verhalten sich gegen Alkalihydrat wie diese, nur wird der Niederschlag beim Zutritt der Luft nicht oxydirt und gelblich gefärbt. Der Niederschlag, der durch kohlensaures Ammoniak hervorgebracht wird, ist in einem Uebermaaſs des Fällungsmittels nicht löslich. Kohlensaure Baryterde fällt das Lanthanoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nach längerer Zeit, schnell beim Kochen. Gegen Oxalsäure verhält sich das Lathanoxyd vollkommen so wie das Ceroxydul; eben so auch gegen schwefelsaures Kali, mit welchem es ein Doppelsalz bildet, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist.

Wird eine verdünnte Lösung des Lanthanoxyds in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak übersättigt, und wird der schleimige Niederschlag auf dem Filtrum einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, so zeigt sich, wenn er mit einer kleinen Menge von zerriebenem Jod bestreut wird, eine dunkelblaue Färbung, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Die Färbung hat die gröſste Aehnlichkeit mit der, welche durch Jod dem Stärkemehlkleister mitgetheilt wird. Sie verschwindet beim Zusatz von freien Säuren, durch Salpetersäure, durch verdünnte Schwefelsäure, durch Essigsäure (durch welche dann eine sehr schwach bräunliche Farbe hervorgebracht wird), ferner durch Chlorwasserstoffsäure (durch welche das Ganze farblos bleibt). Auch freies Alkali zerstört die blaue Farbe. — Wenn Lanthanoxyd aus den Lösungen in anderen Säuren durch Ammoniak gefällt wird, so wird es durch Jod auf diese Weise nicht blau gefärbt. — Da nur Lanthanoxyd, aus der essigsauren Lösung durch Ammoniak

gefällt, diese auffallende Reaction hervorbringt, nicht aber andere Oxyde, wie Ceroxydul (auch nicht das lanthanhaltige Ceroxydul), Yttererde, Thonerde, so würde man das Lanthan durch dieselbe von anderen Oxyden unterscheiden können (Damour).

Die Salze des Lanthanoxyds mit farblosen Säuren sind ebenfalls farblos. Sie haben einen süfsen, schwach zusammenziehenden Geschmack. Das schwefelsaure Salz löst sich leicht in sehr kaltem Wasser, wird aber die Lösung erwärmt, so fängt das Salz an, sich krystallinisch auszuscheiden, durch welche Eigenschaft sich das Lanthanoxyd wesentlich vom Ceroxydul unterscheidet.

Die Lösungen der neutralen Salze des Lanthanoxyds röthen das Lackmuspapier nicht.

Das Lanthanoxyd unterscheidet sich von anderen Oxyden, wie das Ceroxydul von denselben. Von diesem aber unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dafs es sich als Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur und beim Glühen an der Luft nicht höher oxydirt.

XVIII. Didym. D.

In seinem metallischen Zustande ist das Didym sehr wenig bekannt. Es ist ein graulíches Pulver, das indessen ein Gemenge von grauem metallischem Didym und einem Oxychlorür sein kann, welches letztere nicht durch Schlämmen zu trennen ist. In geschmolzenem Zustand hat es eine eisengraue Farbe und auf den frischen Bruchflächen ziemlich lebhaften Glanz, der sich aber an der Luft bald verliert; es verwandelt sich nach und nach in eine zerreibliche Oxydmasse. In pulverförmigem Zustand scheint das Didym Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur zu zerlegen, aber nicht in geschmolzenem. Jedenfalls bewirkt der Zusatz einer Säure eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas (Marignac).

Didymoxyd. DO.

Durch starkes Glühen des salpetersauren, des oxalsauren und des kohlensauren Salzes, oder des durch Kalihydrat gefällten Hydrats erhält man das Oxyd gewöhnlich schwach gelblich; es ist nur braun, wenn es eine geringe Menge von einem Superoxyde enthält. Sobald es einmal durch starkes Glühen in Oxyd verwandelt ist, oxydirt es sich nicht höher, und bräunt sich nicht bei gelindem Glühen an der Luft, oder beim Schmelzen mit salpetersaurem Kali. Setzt man aber etwas Salpetersäure hinzu, und glüht es dann gelinde, so nimmt es eine dunkelbraune Farbe an, welche bei stärkerem Glühen wieder heller wird.

Das Oxyd zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Wasser

verwandelt es bei Anwendung von Wärme allmälig in Hydrat; die vollständige Umwandlung erfolgt indessen erst nach einigen Tagen. — Das Hydrat des Oxyds ist gelatinös und dem der Thonerde ähnlich; es hat indessen eine blafs rosenrothe Färbung. Beim Trocknen zieht es sich sehr zusammen und wird röthlich grau. Durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium wird es unter Ammoniakentwicklung gelöst.

Die Salze des Didymoxyds sind entweder schwach rosenroth, wie das schwefelsaure Salz, oder sie haben einen Stich ins Violette, wie das salpetersaure Salz in concentrirter Lösung. Sie haben einen süfsen, zusammenziehenden Geschmack. Die Auflösung der neutralen Salze läfst das Lackmuspapier unverändert. Das schwefelsaure Didymoxyd ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur auflöslicher, als in warmem, doch nicht in dem Maafse, wie das schwefelsaure Lanthanoxyd.

Eine Lösung von Kalihydrat erzeugt in den Lösungen der Didymoxydsalze einen voluminösen weifsen Niederschlag, der durch Kochen sein Ansehen nicht verändert und in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist. Beim Zutritt der Luft wird er nicht gelblich.

Ammoniak verhält sich ebenso; der Niederschlag ist in einem Uebermaafse des Ammoniaks nicht löslich, er löst sich aber beim Erhitzen in einer Lösung von Chlorammonium vollständig auf.

Lösungen von einfach- und von zweifach-kohlensaurem Natron so wie von kohlensaurem Ammoniak bringen weifse Niederschläge von neutralem kohlensaurem Didymoxyd hervor, die im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich sind.

Eine Lösung von Oxalsäure erzeugt sogleich einen sehr starken Niederschlag von weifser Farbe, und das Oxyd wird vollständig gefällt. Die Fällung löst sich in Chlorwasserstoffsäure, doch schwer, leicht aber beim Erhitzen.

Fügt man zu einer Didymoxydlösung Weinsteinsäure, so wird durch Kalihydrat und durch Ammoniak zwar eine weifse Fällung erzeugt, die aber vollständig in einem Uebermaafs des Alkalis löslich ist. Durch langes Stehen färbt sich diese Lösung nicht gelblich. Durch Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht wiederum ein weifser Niederschlag, der sich in mehr Chlorwasserstoffsäure auflöst. Oxalsäure fällt das Didymoxyd aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu viel freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Auch durch Uebersättigung der alkalischen Lösung mit Oxalsäure wird oxalsaures Didymoxyd gefällt.

Wird kohlensaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur mit salpetersaurer Didymoxydlösung nur kurze Zeit, etwa kaum eine

Stunde in Berührung gelassen, so wird nur wenig Didymoxyd gefällt. Nach längerer Zeit wird nach und nach das Oxyd vollständig niedergeschlagen. Jedenfalls wird das Didymoxyd durch kohlensaure Baryterde langsamer gefällt als Ceroxydul und auch als Lanthanoxyd.

Durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali entsteht in einer nicht zu concentrirten Didymoxydlösung im ersten Augenblick noch keine Fällung; nach kurzer Zeit aber erzeugt sich eine Trübung, und das Ausgeschiedene setzt sich krystallinisch fest an die Wände des Glases an. Ganz vollständig wird indessen das Didymoxyd durch schwefelsaures Kali nicht gefällt. In Chlorwasserstoffsäure ist der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und beim Erhitzen schwer löslich. Schneller, namentlich beim Erhitzen, wird das schwefelsaure Didymoxyd als Doppelsalz durch schwefelsaures Natron und durch Chlornatrium (aber nicht durch essigsaures Natron) gefällt. Die Niederschläge sind in vielem Wasser vollständig auflöslich.

Kaliumeisencyanür erzeugt in der Lösung des schwefelsauren Didymoxyds einen weifsen Niederschlag. Eben so Cyankalium, der Niederschlag ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unauflöslich.

Uebermangansaures Kali wird durch die Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd, auch wenn diese freie Schwefelsäure enthält, nach längerem Stehen nicht verändert. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Didymoxyd wesentlich von dem Ceroxydul.

Schwefelammonium giebt einen Niederschlag von Didymoxydhydrat.

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

Löst man das Didymoxyd in Phosphorsalz durch die äufsere Löthrohrflamme auf, so wird nach langem Blasen die Perle sehr schwach bläulich, wenn man nur so viel des Oxyds angewandt hat, dafs die Perle klar bleibt. Bei einem gröfseren Zusatz wird die Perle etwas stärker, indessen nie sehr stark, gefärbt und amethystfarben, aber milchicht. In der inneren Flamme verschwindet die Farbe. Die Färbung der Boraxperle in der äufsern Flamme ist noch schwächer, als die der Phosphorsalzperle, auch nach langem Blasen. Es ist nicht möglich, auch durch langes Blasen, und bei einem gröfseren Zusatze des Oxyds, wodurch die Perlen emailartig werden, ein stark gefärbtes Glas hervorzubringen.

Didymsuperoxyd $D + xO$.

Es erzeugt sich, aber nur in geringer Menge, wenn Didymoxyd beim Zutritt der Luft nicht sehr stark geglüht wird, und ertheilt dann diesem eine röthlich braune, mehr oder weniger dunkle Farbe. Dieses

Gemenge löst sich in Sauerstoffsäuren unter Entwicklung von Sauerstoff und in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor. Es ist selbst in den verdünntesten Säuren löslich. Am besten stellt man es durch Glühen des salpetersauren Salzes dar. Durch starkes Glühen wird es in Oxyd verwandelt, und dann kann es durch gelindes Glühen nicht mehr erzeugt werden. (Marignac.)

Die Lösungen des Didymoxyds, welche etwas von dem Superoxyd desselben enthalten, sind oft dunkel roth-violett gefärbt und haben in der Farbe einige Aehnlichkeit mit der Lösung des übermangansauren Kalis. Wenn man etwas Alkohol oder Weinsteinsäure hinzufügt, oder wenn man sie nur durch Fliefspapier filtrirt, besonders aber, wenn man sie mit reducirenden Reagentien behandelt, so verlieren sie sogleich ihre Farbe.

Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd Chlorwasserstoffsäure, darauf chlorsaures Kali, erwärmt sehr gelinde, bis das ganze Gefäfs mit Chlorgas angefüllt ist, und fügt dann einen Ueberschufs von Kalihydrat hinzu, so entsteht derselbe weifse Niederschlag von Didymoxydhydrat, der durch Alkali in einer nicht mit Chlor behandelten Didymlösung hervorgebracht wird.

XIX. Mangan. Mn.

Das Mangan hat in metallischem Zustande eine weifsgraue Farbe und keinen starken metallischen Glanz. Es ist spröde, läfst sich pulvern und hat eine geringere Härte als das Gufseisen. Es ist sehr schwer schmelzbar. Das spec. Gewicht des Mangans ist ungefähr 8. Es hat keine magnetischen Eigenschaften. — Andere Eigenschaften hat das Mangan, wenn es vermittelst Natriums aus Fluormangan in hessischen Tiegeln reducirt worden ist. Es enthält dann Kiesel.

Schon bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt sich das Mangan an der Luft, läuft oft mit gelblicher Farbe an und zerfällt endlich zu einem braunen Pulver. In Wasser oxydirt es sich unter Wasserstoffgasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam; wenn man aber das Wasser erhitzt, so ist die Wasserstoffgasentwicklung lebhaft. Von verdünnten Säuren wird das Mangan schnell und unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst, die Auflösung enthält Manganoxydul. Auch wenn das Mangan in Salpetersäure gelöst wird, was unter Stickstoffoxydgasentwicklung geschieht, so enthält die Lösung nur Oxydul.

Manganoxydul MnO.

In reinem Zustand kommt es nur selten bei analytischen Untersuchungen vor. Durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls in

einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhalten, ist es ein graugrünes Pulver. An der Luft oxydirt es sich oft pyrophorisch, wird dabei braun und verwandelt sich in Oxyd-Oxydul. Ist aber bei seiner Bereitung eine hohe Temperatur angewandt worden, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft oxydirt. Auch bei den höchsten Temperaturen kann es von Wasserstoffgas nicht zu Metall reducirt werden. Es löst sich, wenn es ganz frei von Manganoxyd ist, in Chlorwasserstoffsäure ohne die mindeste Chlorentwicklung auf. In einer Lösung von Chlorammonium löst es sich leicht unter Ammoniakentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Enthält es Spuren von Oxyd, so bleiben diese ungelöst. — Das Hydrat des Oxyduls ist weifs, oxydirt sich aber an der Luft in feuchtem Zustande sehr bald zu Oxydhydrat und wird dadurch braun. Die Salze des Manganoxyduls haben gewöhnlich einen schwachen Stich ins Röthliche. In den Salzen, und auch selbst in den Auflösungen derselben, oxydirt sich das Manganoxydul nicht zu Oxyd. Die Lösungen der Manganoxydulsalze sind sehr schwach röthlich, verdünnt aber fast farblos.

Kali und Natronhydrat bringen in den Manganoxydullösungen einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der beim Zutritt der Luft sich zu braunem Oxydhydrate oxydirt, besonders an den Stellen, wo er in unmittelbare Berührung mit derselben kommt. In einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist der Niederschlag nicht auflöslich; wenn indessen die Lösung ammoniakalische Salze enthält, so bleibt ein Theil des Manganoxyduls aufgelöst, wenn nicht beim Erhitzen durch den Ueberschufs des Alkalis das ammoniakalische Salz zersetzt wird. Bei einem grofsen Ueberschufs von Chlorammonium kann beim Erhitzen der Niederschlag sich leicht vollständig auflösen, wenn er sich noch nicht zum Theil oxydirt hat.

Ammoniak verhält sich ähnlich, doch kann bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen eine gröfsere Menge des Manganoxyduls aufgelöst bleiben. Enthält eine Manganoxydullösung sehr viele freie Säure, so entsteht darin durch Uebersättigung mit Ammoniak gar kein Niederschlag. Es oxydirt sich dann nach und nach von der Oberfläche aus das gelöste Oxydul und scheidet sich als braunes Oxydhydrat aus, das in ammoniakalischen Salzen ganz unlöslich ist. Behandelt man ein durch Alkalihydrat gefälltes Mangenoxydulhydrat, das an der Luft sich schon zum Theil zu Oxyd oxydirt hat, mit vielem Chlorammonium, so löst sich nur das unveränderte Oxydulhydrat darin auf.

Kohlensaures Kali und Natron, so wie auch kohlensaures Ammoniak bewirken weifse Niederschläge von kohlensaurem Manganoxydul, die sich an der Luft nicht wie das Manganoxydulhydrat oxydiren und bräunen. Durch längeres Kochen beim Zutritt der Luft und Concentriren der Flüssigkeit durch Abdampfen kann indessen der Nieder-

schlag sich oxydiren und braun färben. Aus Lösungen, die viel eines ammoniakalischen Salzes enthalten, bleibt mehr oder weniger Manganoxydul ungefällt, das erst durch Zerstörung des ammoniakalischen Salzes vermittelst Erhitzens mit einem Ueberschufs des kohlensauren Alkalis niedergeschlagen wird.

Zweifach-kohlensaure Alkalien erzeugen weifse Niederschläge. In verdünnten Auflösungen entstehen sie erst nach längerer Zeit.

Cyankalium bringt einen fleischrothen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschufs von Cyankalium auflöst; die Lösung ist bräunlich, sie trübt sich nach sehr kurzer Zeit und läfst einen grünlichen Niederschlag fallen, der sich aber in einer sehr grofsen Menge von Cyankalium lösen kann. Die Lösung enthält dann Kaliummangancyanid. Durch Schwefelammonium wird in ihr kein Schwefelmangan erzeugt. Beim Schmelzen der Manganoxydulverbindungen mit Cyankalium wird das Mangan nicht zu Metall reducirt.

Kohlensaure Baryterde fällt das Manganoxydul nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei längerem Kochen.

Phosphorsaures Natron giebt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul, das beim Zutritt der Luft sich nicht bräunt. Hat man Manganoxydul in einer Lösung durch Zusetzen von ammoniakalischen Salzen durch Ammoniak unfällbar gemacht, so erhält man (wie in Magnesialösungen) durch phosphorsaures Natron und Ammoniak einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Manganoxydul, das sich aber beim Zutritt der Luft bräunt.

Oxalsäure und Lösungen oxalsaurer Alkalien geben nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, und nur in nicht zu verdünnten Lösungen eine Fällung von oxalsaurem Manganoxydul.

Eine wässerige Lösung von schweflichter Säure erzeugt in der Manganoxydullösung keinen Niederschlag; durch Sättigung mit Ammoniak entsteht aber sogleich ein weifser Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschufs von schweflichter Säure vollständig löst. Beim Stehen, schneller beim Kochen, entsteht indessen wiederum ein starker Niederschlag.

Wird zu einer Manganoxydullösung Weinsteinsäure gesetzt und darauf Ammoniak im Ueberschufs, so wird durch dasselbe keine Fällung von Manganoxydulhydrat bewirkt. In der Lösung oxydirt sich allmälig das Oxydul zu Oxyd, wodurch sie dunkelbraun gefärbt wird, ohne dafs aber ein Niederschlag entsteht. Fügt man indessen zu einer Manganoxydullösung Weinsteinsäure und darauf eine Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschufs, so entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag.

Kaliumeisencyanür bewirkt in neutralen Manganoxydullösun-

gen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Röthliche hat. Enthält die Lösung eine geringe Spur von Eisenoxyd, so ist die Fällung bläulich oder blau.

Kaliumeisencyanid bringt einen braunen Niederschlag von Manganeisencyanid hervor.

Durch Schwefelwasserstoffwasser wird in neutralen Manganoxydulsalzen, die starke Säuren enthalten, keine Veränderung bewirkt. Nur in einer neutralen essigsauren Manganoxydullösung scheidet sich nach einiger Zeit, nicht sogleich, etwas Schwefelmangan ab. Wird aber zur Lösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird niemals Schwefelmangan durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen.

Durch Schwefelammonium entsteht ein fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan, der im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich, aber sehr leicht in verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung löslich ist *). An der Luft (z. B. auf dem Filtrum) oxydirt sich der Niederschlag und wird auf der Oberfläche braun. In einer Lösung, die bedeutende Mengen eines ammoniakalischen Salzes oder auch andere Salze enthält und nur kleine Mengen von Manganoxydul, entsteht die Fällung des Schwefelmangans erst nach längerem Stehen, wobei das Ganze gegen den Zutritt der Luft geschützt sein mufs, und die Farbe der Fällung ist dann auch etwas verändert und mehr schmutzig-weifs. — Wird das gefällte Schwefelmangan in Wasserstoffgas geglüht, so wird es hellgrün, und hat man es dabei sehr stark erhitzt, dunkelgrün.

Erwärmt man braunes Bleioxyd (oder auch Mennige) mit verdünnter Salpetersäure, und fügt auch nur eine sehr geringe Menge einer Manganoxydullösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit, nachdem der Ueberschufs des braunen Bleioxyds sich abgesetzt hat, eine intensiv purpurrothe Farbe durch erzeugtes salpetersaures Manganoxyd an **). Man kann auf diese Weise die kleinsten Mengen von Manganoxydul auf nassem Wege entdecken.

Schmelzt man Manganoxydul oder ein Salz desselben in einem kleinen Platin- oder Porcellantiegel (der aber dann angegriffen wird)

*) Das schwefelsaure Manganoxydul giebt mit der Lösung des pyrophosphorsauren Natrons einen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des letzteren auflöslich ist. In dieser Lösung bringt Schwefelammonium auch nach längerer Zeit keine Fällung von Schwefelmangan hervor, auch Ammoniak fällt daraus das Manganoxydul nicht, wohl aber Kalihydrat. — Die Fällung, welche schwefelsaures Manganoxydul in einer Lösung des metaphosphorsauren Natrons hervorbringt (sie hat bei einer Submodification der Metaphosphorsäure das Aussehen eines schweren Oels) ist auch in einem Ueberschufs des Natronsalzes löslich; in dieser Lösung indessen erzeugt Schwefelammonium eine Fällung von Schwefelmangan.

**) Die Farbe der Lösung ist ähnlich aber nicht gleich der der Uebermangansäure.

mit syrupartiger **Phosphorsäure** so lange, bis diese sich in einem geringen Maafse zu verflüchtigen anfängt, und begünstigt man während des Schmelzens den Zutritt der Luft nicht, so erhält man eine farblose klare Masse, die sich vollständig in Wasser löst; die Lösung ist farblos. Sie erzeugt mit Ammoniak keine Fällung *), eben so wenig mit kohlensauren Alkalien; es findet auch keine Bildung von Manganoxydhydrat in dieser Lösung bei Berührung mit der Luft statt; Kalihydrat bringt anfangs auch keine Veränderung darin hervor, nach und nach bräunt sich aber die Flüssigkeit von der Oberfläche aus, und es setzt sich allmälig ein brauner Niederschlag von Manganoxydhydrat ab. Schneller geschieht dies beim Erhitzen. Durch Schwefelammonium wird in der ammoniakalischen Lösung keine Fällung von Schwefelmangan bewirkt. — Enthält die Manganoxydulverbindung nur eine kleine Beimengung von Manganoxyd, so wird die Masse beim Schmelzen tief blau, nach dem Erkalten aber purpurfarben; mit Wasser giebt sie eine Lösung von derselben Farbe, und sieht einer Lösung von übermangansaurem Kali sehr ähnlich. (Siehe weiter unten bei den Reactionen des Manganoxyds.)

Die Verbindungen der Manganoxydulsalze zeichnen sich durch ihr Verhalten vor dem **Löthrohr** sehr aus. Von Borax und Phosphorsalz werden sie mit amethystrother Farbe aufgelöst, welche Farbe vollständig in der innern Flamme verschwindet und in der äufsern wieder erscheint. Man kann diese Versuche auf Kohle oder auf Platindraht anstellen. In der Boraxperle ist die amethystrothe Farbe in der äufseren Flamme weit intensiver als im Phosphorsalz. Das Boraxglas kann durch einen starken Zusatz von Manganoxydulsalz undurchsichtig schwarz werden, aber plattgedrückt oder in Fäden gezogen, wird die amethystrothe Farbe deutlich sichtbar. Die Phosphorsalzperle hingegen bleibt immer durchsichtig, selbst bei einem starken Zusatz der Manganverbindung. Die farblose Perle in der innern Flamme bildet sich weit leichter mit Phosphorsalz als mit Borax. — Ist der Mangangehalt so unbedeutend, dafs weder Borax noch Phosphorsalz im Oxydationsfeuer eine deutliche Farbe zeigt, so mufs man die Phosphorsalzperle, in welcher man eine hinreichende Menge der auf Mangan zu untersuchenden Substanz aufgelöst hat, in geschmolzenem Zustande mit einem Salpeterkrystall in Berührung bringen, die Perle schäumt hierdurch auf, und nach der Abkühlung zeigt der Schaum,

*) Beim Erwärmen erzeugt sich eine weifse Fällung von metaphosphorsaurem Manganoxydul, die in vielem Wasser nicht auflöslich ist; auch kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung einen ähnlichen Niederschlag; wird derselbe in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, so fällt Ammoniak wiederum einen weifsen Niederschlag. Dieser verändert sich durch Schwefelammonium nicht in Schwefelmangan.

nach dem gröfseren oder geringeren Mangangehalte der Substanz, eine Amethyst- oder eine schwache Rosenfarbe.

Das entschiedenste Reagens auf Mangan vor dem Löthrohr indessen ist Soda, die man auf Platinblech auf die S. 42 beschriebene Weise mit der Substanz behandelt.

Die neutralen Salze des Manganoxyduls auch mit sehr starken Säuren röthen nicht das Lackmuspapier. Ihr Geschmack ist salzig bitterlich, schwach zusammenziehend.

Das Manganoxydul zeichnet sich dadurch besonders aus, dafs es in seinen neutralen Lösungen, oder in seinen sauren Lösungen, wenn dieselben mit Ammoniak neutralisirt werden, durch Schwefelammonium einen Niederschlag von Schwefelmangan von eigenthümlicher fleischrother Farbe giebt. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs die eigenthümliche Farbe des Schwefelmangans in sehr vielen Fällen nicht rein erscheint. Schon wenn die Lösung sehr viele Salze, namentlich ammoniakalische enthält, ist das gefällte Schwefelmangan nicht rein fleischroth, sondern weifs gelblich, und bei selbst unwägbaren Spuren von Eisen oder Kupfer erscheint es graulich. — Aufser Manganoxydul werden von den Oxyden, von denen bisher die Rede war, überhaupt nur Thonerde, Beryllerde, Yttererde und die Oxyde des Cers, des Lanthans und des Didyms durch Schwefelammonium gefällt, und sie werden alle als Oxyde und nicht, wie das Manganoxydul, als Schwefelverbindungen niedergeschlagen. Von diesen unterscheidet sich das Manganoxydul wesentlich dadurch, dafs es als Hydrat, wie auch das Schwefelmangan, an der Luft braun wird.

Eine andere sehr entscheidende Probe für die kleinsten Mengen von Mangan ist ferner die mit Soda vermittelst des Löthrohrs (S. 42).

Manganoxyd Mn^2O^3.

Das Manganoxyd hat in seinem reinen Zustande eine schwarze, oder bei sehr feiner Vertheilung eine braune Farbe; das nicht zu feine Pulver desselben ist schwarz. Vom Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur nach Chlor riecht, weil das Chlorid sich allmälig in Chlorür verwandelt. Die dunkelbraune Farbe der Auflösung wird daher mit der Zeit von selbst immer heller, entfärbt sich endlich fast ganz, und enthält dann nur Chlorür. Wenn das Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, geschieht die Bildung des Chlorürs und das Verschwinden der Färbung schnell. Die gekochte Auflösung verhält sich nun gegen die Reagentien wie eine Auflösung von Manganoxydul. Erwärmt man das Oxyd oder das Oxydhydrat mit Schwefelsäure, so erfolgt keine Auflösung, wenn dieselben frei von Oxydul

sind. Ist dies nicht der Fall, so entsteht dann eine Lösung von tief rother Farbe. Das Manganoxydhydrat wird durch das Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in grünes schwefelsaures Manganoxyd verwandelt, das mit dem Ueberschufs der Schwefelsäure gemengt ist, ohne dafs sich etwas davon löst. Es tritt keine Reduction ein, wenn nicht zu stark erhitzt wird. Man kann das schwefelsaure Manganoxyd mit der überschüssigen Schwefelsäure selbst bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzen, ohne dafs eine Zersetzung erfolgt. Bei längerem Sieden aber entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Oxydul.

Das Hydrat des Oxyds, das in der Natur vorkommt, ist dem Superoxyde ähnlich, und kann im Handel mit demselben verwechselt werden, da es im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe wie das Superoxyd hat, und nur bei feiner Vertheilung braun erscheint, wie das aus Auflösungen gefällte Manganoxydhydrat. Es unterscheidet sich jedoch vom Superoxyd dadurch, dafs es auf unglasirtem Porcellan einen braunen Strich giebt, während der des Superoxyds schwarz ist, so wie auch dadurch, dafs es beim Erhitzen in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, Wasserdämpfe entweichen läfst.

Durch Rothglühhitze verwandeln sich das Oxyd und dessen Hydrat in Manganoxyd-Oxydul.

Die Lösung des Manganchlorids, wenn sie nicht zu viel freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch vieles Wasser zersetzt, indem sich Manganoxydhydrat ausscheidet.

Eben so leicht wird das schwefelsaure Manganoxyd zersetzt. Schon durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft scheidet sich Manganoxydhydrat ab. Durch sehr geringe Mengen von Wasser, die Schwefelsäure enthalten, zerfällt es in ein basisches Salz, aber mehr Wasser, wenn dasselbe auch Schwefelsäure enthält, scheidet das Manganoxydhydrat vollständig aus, während sich die Schwefelsäure auflöst. Nur bei Gegenwart von Oxydul kann eine mäfsig verdünnte Schwefelsäure das Oxyd zu einer purpurrothen Flüssigkeit auflösen, aber durch Verdünnung mit Wasser fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Manganoxydhydrat nieder, die über demselben stehende Lösung wird farblos, und enthält Oxydul. Schneller und ohne grofse Verdünnung mit Wasser geschieht dies beim Kochen.

Die Lösungen des Manganchlorids und des schwefelsauren Manganoxyds (das Oxydul enthält) verhalten sich gegen Reagentien ziemlich ähnlich.

Eine Auflösung von Kali oder Natronhydrat bringt in den Lösungen des Manganoxyds einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat hervor. Die Gegenwart von Chlorammonium oder anderen ammoniakalischen Salzen hindert die Entste-

hung des Niederschlages weder bei diesem Reagens, noch bei den folgenden.

Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von einfach-kohlensauren Alkalien erzeugt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen braunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensauren Alkalien bewirkt dasselbe.

Durch eine Lösung von Cyankalium entsteht in der Manganchloridlösung, wenn dieselbe vorher durch Kalihydrat gesättigt ist, keine Fällung, sondern nur eine hellbraune Lösung, aus welcher Schwefelammonium kein Schwefelmangan abscheidet.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der chlorwasserstoffsauren Manganoxydauflösung, wenn man diese so genau wie möglich durch Ammoniak neutralisirt hat, einen braunen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxyd hervor; dieser ist von hellerer Farbe und noch weit voluminöser als die Niederschläge, welche durch die vorher angeführten Reagentien erhalten werden.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keinen Niederschlag in der Manganoxydauflösung, doch entfärbt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit und enthält dann Manganoxydul.

Fügt man zu einer etwas concentrirten Manganchloridlösung etwas syrupartige Phosphorsäure, so erfolgt keine Veränderung. Verdünnt man aber dann das Ganze mit Wasser, so erhält man eine purpurrothe Lösung.

Kohlensaure Baryterde fällt das Manganoxyd aus seinen Auflösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur. In der filtrirten Lösung ist Manganoxydul, das in der Oxydlösung gewöhnlich vorhanden ist.

Kaliumeisencyanür bringt in der Manganoxydauflösung einen graugrünlichen Niederschlag hervor.

Kaliumeisencyanid giebt in derselben einen braunen Niederschlag.

Schwefelammonium bewirkt in einer Manganoxydauflösung, die mit Ammoniak gesättigt ist, denselben fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan, wie in Manganoxydulauflösungen. Hat man eine Manganoxydulauflösung mit Ammoniak übersättigt, und dadurch das Oxyd als einen dunkelbraunen Niederschlag gefällt, so färbt sich dieser beim Zusetzen von Schwefelammonium fleischroth und verwandelt sich in Schwefelmangan.

Durch Schwefelwasserstoffwasser entsteht in Manganoxydauflösungen ein milchicht weifser Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel, während das Manganoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Das Manganoxyd kann die Lösung des Chlorammoniums nicht

zersetzen, aber durch langes und anhaltendes Kochen mit derselben, besonders wenn sie concentrirt ist, kann eine geringe Menge des Oxyds zu Oxydul reducirt und dann aufgelöst werden.

Kaliumeisencyanür bewirkt in der rothen Lösung einen grünlichen, und Kaliumeisencyanid einen braunen Niederschlag.

Wird Manganoxyd mit syrupsartiger Phosphorsäure geschmolzen, so löst es sich in derselben auf. Hat man so lange geschmolzen, bis die Säure anfängt sich zu verflüchtigen, so hat die Masse heifs eine schöne tief blaue Farbe. Beim Erkalten wird dieselbe schön purpurfarben; sie giebt mit Wasser eine Lösung von fast derselben Farbe wie übermangansaures Kali. Sie verhält sich gegen Reagentien eigenthümlich.

Eine Lösung von Kalihydrat bringt darin einen braunen Niederschlag hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist farblos.

Ammoniak erzeugt keinen Niederschlag, sondern nur eine tief dunkelbraune Lösung, die auch nach Verdünnung mit vielem Wasser klar bleibt. In dieser Lösung bringt Schwefelammonium keine Fällung von Schwefelmangan hervor.

Eine Lösung von kohlensaurem Natron giebt einen hellbraunen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeiit bleibt aber braun gefärbt. Durch Schwefelammonium wird nach längerer Zeit Schwefelmangan darin erzeugt. Fügt man nach der Sättigung der rothen Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron eine Lösung von Cyankalium hinzu, so erhält man eine klare braune Lösung, in welcher durch Schwefelammonium kein Schwefelmangan erzeugt wird.

Durch Oxalsäure wird die rothe Lösung sogleich braun, und nach längerer Zeit ganz farblos.

Fügt man Chlorwasserstoffsäure zu der etwas concentrirten rothen Lösung, so wird dieselbe dunkelbraun und erhält die Farbe des Manganchlorids. Verdünnt man aber mit Wasser, so wird die Lösung wiederum purpurfarben. Durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure wird keine Entfärbung bewirkt; auch nach längerem Erhitzen wird die Farbe der Lösung nur etwas heller. Selbst wenn dann Alkohol hinzugefügt wird, ist ein längeres Erhitzen erforderlich, um eine Entfärbung hervorzubringen. Schnell aber findet eine Entfärbung statt, wenn man die rothe Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und etwas Zucker erwärmt.

Salpetersäure, welche auch nur kleine Mengen von salpetrichter Säure enthält, entfärbt die rothe Lösung sogleich.

Durch kohlensaure Baryterde wird schon bei gewöhnlicher Temperatur die rothe Lösung sogleich entfärbt, und rothes phosphorsaures Manganoxyd gefällt. Die filtrirte Lösung enthält keine Bestandtheile. Die rothe Fällung löst sich mit purpurrother Farbe in Säuren auf, und zeigt nach Abscheidung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure die ursprünglichen Eigenschaften.

Vor dem Löthrohr verhalten sich das Manganoxyd und seine Verbindungen wie das Manganoxydul.

Eine Verbindung von Manganoxydul mit Manganoxyd $MnO + Mn^2O^3$ bildet sich, wenn kohlensaures Manganoxydul, Manganoxyd, oder Mangansuperoxyd, ersteres aber beim Zutritt der Luft, sehr stark geglüht werden; auch kommt sie in der Natur vor. Sie ist von rothbrauner Farbe. An der Luft verändert sie sich nicht; durch Wasserstoffgas wird sie bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Manganoxydul, das sich in der Säure auflöst, und in das Hydrat des Superoxyds zerlegt, das ungelöst bleibt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf Zusatz von sehr wenig Wasser beim Erhitzen auf, die Lösung ist purpurfarben; Chlorwasserstoffsäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dunkelbraunen Lösung auf, welche beim Erhitzen unter Chlorentbindung in Chlorür verwandelt wird. Mit syrupartiger Phosphorsäure erhitzt, verhält sie sich ganz wie Manganoxyd. Durch Erhitzen mit einer Chlorammoniumlösung wird Oxydul gelöst, während Manganoxyd ungelöst bleibt.

Mangansuperoxyd, MnO^2.

Das Superoxyd des Mangans ist schwarz; es giebt auf unglasirtem Porcellan einen rein schwarzen Strich. Beim Glühen wird das Mangansuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoffgas zuerst in Manganoxyd und endlich in Manganoxyd-Oxydul verwandelt, doch ist eine ziemlich starke Hitze erforderlich, um letzteres hervorzubringen. Von Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt. Wenn das in der Natur vorkommende Superoxyd rein ist, so giebt es beim Erhitzen in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, kein Wasser; zeigt sich dies, so enthielt das Superoxyd Manganoxydhydrat, was sehr häufig der Fall ist. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mangansuperoxyd in fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlorgas zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die Manganchlorid enthält; beim Kochen verwandelt sich diese in Chlorür. Schneller geschieht diese Umwandlung durch einen Zusatz von einigen, besonders nicht flüchtigen, organischen Substanzen, wie z. B. durch Zucker u. s. w.; doch wird, wenn von diesem zu viel hinzugesetzt ist, die Auflösung braun gefärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt, wird Sauerstoffgas entwickelt. Die Gasentwicklung hört aber plötzlich auf, wenn sich schwefelsaures Manganoxyd gebildet hat. Verdünnte Schwefelsäure, so wie Salpetersäure, lösen selbst beim Kochen sehr wenig vom Mangansuperoxyd auf. Ein Zusatz von Zucker oder an-

deren organischen Substanzen befördert die Auflösung unter Entwicklung von Kohlensäuregas ungemein, doch wird bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Substanzen die Auflösung oft braun gefärbt. Sie enthält Manganoxydul. Organische Säuren lösen das Superoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure auf; die Auflösung enthält Oxydul. Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali thun dies schon bei gewöhnlicher Temperatur. Neutrale oxalsaure Salze bewirken erst auf Zusatz von Schwefelsäure, aber dann schon bei gewöhnlicher Temperatur, eine Entwicklung von Kohlensäure; saures weinsteinsaures Kali aber erst in der Wärme; in diesem Falle bildet sich aufser entweichender Kohlensäure auch Ameisensäure. — Syrupartige Phosphorsäure löst beim Erhitzen das Superoxyd zu einer schön blauen Masse auf, die beim Erkalten purpurfarben wird, und sich dann wie phosphorsaures Manganoxyd verhält (S. 234).

Durch Kochen mit einer Auflösung von Chlorammonium wird das Mangansuperoxyd nicht verändert, doch wird eine sehr geringe Menge davon zu Oxydul reducirt und aufgelöst.

Das Hydrat des Superoxyds, das sich auf verschiedene Weise bilden und verschiedene Mengen Wasser aufnehmen kann, ist schwarz oder schwarzbraun. Es entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas und Wasser.

Mangansäure. MnO^3.

Die Mangansäure ist noch nicht in reinem Zustande, sondern nur in ihren Verbindungen mit Basen dargestellt. Diese entstehen, wenn Mangansuperoxyd mit starken Basen, z. B. mit Kalihydrat, oder mit salpetersauren Salzen, wie z. B. mit salpetersaurem Kali, geglüht wird; im ersteren Falle besonders, aber nicht ausschliefslich, beim Zutritt der Luft.

Die mangansauren Salze haben in ihrem festen Zustande eine so intensiv grüne Farbe, dafs sie oft schwarz erscheinen. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen und mit anderen leicht oxydirbaren Körpern. Nur die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind in Wasser auflöslich, die mit den alkalischen Erden, namentlich die mangansaure Baryterde, sind unlöslich. Die Auflösungen des mangansauren Kalis und Natrons sind intensiv grün gefärbt. In diesen wird die Mangansäure leicht zersetzt. Alle Säuren, auch die schwachen, färben die grünen Auflösungen der mangansauren Salze sogleich intensiv roth, indem sich die Mangansäure in Uebermangansäure und in braunes Mangansuperoxydhydrat zersetzt. Eine klare grüne Auflösung eines mangansauren Salzes, auch wenn sie verdünnt ist, bildet daher auf Zusatz von schwachen Säuren nicht eine klare rothe Auflösung, sondern

ist durch suspendirtes Superoxydhydrat etwas trübe. Die entstandene Uebermangansäure wird dann mit der Zeit auf die Weise zersetzt, wie es weiter unten angegeben ist. Auch die unlösliche mangansaure Baryterde wird in feuchtem Zustande an der Luft röthlich.

Selbst eine Auflösung von reinem mangansaurem Alkali in Wasser wird in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat zersetzt, und dies geschieht weniger durch den Einflufs der Kohlensäure der Luft, als durch den Einflufs des Wassers, das hierbei als Säure wirkt. Daher wird diese Zersetzung sehr durch eine erhöhte Temperatur unterstützt. Wenn man indessen die Lösung bis zur Trocknifs selbst im Wasserbade abdampft, so verwandelt sich das übermangansaure Kali wieder in mangansaures, welches mit Wasser eine grüne Auflösung giebt.

Nur in einer Auflösung von Kalihydrat löst sich das mangansaure Kali ohne Veränderung auf, und erhält sich länger unzersetzt, als wenn es mit irgend einer anderen Flüssigkeit versetzt wird. In einer sehr concentrirten Lösung von Kalihydrat ist das mangansaure Kali schwer löslich, und sondert sich daraus in krystallinischem Zustand aus. Je verdünnter aber die Auflösung des mangansauren Kalis ist, um so mehr wird von der Kalilösung erfordert, um die Zersetzung zu verhindern, die dann doch nach einer gewissen Zeit eintritt.

Durch Ammoniak wird die Auflösung des mangansauren Kalis zuerst nicht entfärbt, wohl aber nach einiger Zeit unter Absetzung eines braunen Niederschlages. Wird hingegen die grüne Auflösung des mangansauren Kalis mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, von Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammoniak, versetzt, so erfolgt sogleich eine Bildung von übermangansaurem Salze, und die Flüssigkeit wird roth unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Absatzes. Enthielt aber die Auflösung von mangansaurem Kali viel freies Kali, so wird nach dem Zusetzen eines ammoniakalischen Salzes die Flüssigkeit entweder nur schwach roth gefärbt, oder bald unter Absetzung eines braunen Niederschlages entfärbt.

Auflösungen von Kalisalzen, wie z. B. salpetersaurem oder schwefelsaurem Kali, haben diese Einwirkung nicht; sie verändern die grüne Farbe der Auflösung eben so wenig wie Kalihydrat.

Alle Substanzen, welche die Uebermangansäure reduciren und entfärben, (siehe weiter hinten) bringen eine ähnliche Wirkung in mangansauren Salzen hervor.

Die Mangansäure in den mangansauren Salzen wird fast durch alle organische Substanzen leicht zersetzt. Organische Säuren färben zwar die grünen Auflösungen der mangansauren Salze wie andere Säuren roth und bilden Uebermangansäure, doch reduciren sie diese bald unter Kohlensäureentwicklung zu niedrigeren Oxydations-

stufen des Mangans und endlich beim Erwärmen zu Manganoxydul. Eine Ausnahme macht die Essigsäure, durch welche die Reduction des entstandenen übermangansauren Salzes nicht erfolgt. Nicht saure organische Substanzen verhalten sich verschieden gegen die grüne Auflösung des mangansauren Kalis. Alkohol so wie andere Substanzen, welche geneigt sind, durch Oxydation Säuren zu bilden, färben, wie verdünnte Säuren, die Auflösung sogleich roth, und entfärben sie später. Bei einem Zusatze von Kalihydrat zu der grünen Auflösung geschieht dies nicht. Zuckerauflösung hingegen verändert die grüne Auflösung anfangs nicht, reducirt sie aber nach einiger Zeit.

Schwefelwasserstoffwasser entfärbt die grüne Auflösung des mangansauren Salzes sogleich; es bildet sich Schwefelmangan; zugleich setzt sich Schwefel ab, so dafs der Niederschlag weifs erscheint.

Schwefelammonium im Uebermaafs zu den Auflösungen der mangansauren Alkalien gesetzt, fällt aus ihnen Schwefelmangan. Ist das mangansaure Salz mit einer Spur von Eisen verunreinigt, so ist die Farbe des Niederschlags grünlich.

Erhitzt man mangansaures Kali mit syrupartiger Phosphorsäure, bis letztere anfängt sich zu verflüchtigen, so erhält man eine Masse von schön blauer Farbe, welche aber nach dem Erkalten purpurfarben wird. Sie enthält Manganoxyd, und verhält sich vollkommen gleich der, die durch Erhitzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure erhalten wird (S. 234).

Vor dem Löthrohre verhalten sich die mangansauren Verbindungen ähnlich wie Manganoxydul (S. 230). Die grüne Farbe, welche Soda erhält, wenn sie mit manganhaltigen Substanzen auf Platinblech geschmolzen wird, rührt von entstandenem mangansaurem Natron her.

Die Umänderung der intensiv grünen Farbe der Auflösungen der mangansauren Salze durch verdünnte Säuren in eine rothe, die Entfärbung derselben durch schweflichte Säure und durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwicklung zeichnen jene Salze so aus, dafs sie nicht mit anderen verwechselt werden können.

Uebermangansäure Mn^2O^7.

Die Uebermangansäure in wasserfreiem Zustand auf die Weise bereitet, dafs man übermangansaures Kali in kleiner Menge nach und nach in Schwefelsäurehydrat löst, welches durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ist eine ölartige, dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche der Luft ausgesetzt fortwährend Sauerstoffgas entwickelt, und sich unter Feuererscheinung und heftiger Explosion zersetzt, sowohl durch

höhere Temperatur, als durch leicht oxydirbare Substanzen, wie Papier, Alkohol oder Aetherdampf und Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung der Uebermangansäure bildet eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit, welche eine aufserordentlich stark färbende Kraft hat, so dafs sehr kleine Mengen derselben eine grofse Menge Wasser stark purpurroth färben. Man kann die Säure nicht concentriren, da sie sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft langsam, schnell aber bei einer Temperatur von 30° bis 40°, zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht, und sich Mangansuperoxydhydrat absetzt. (Mitscherlich und Aschoff.)

Die Uebermangansäure bildet mit Basen Salze, welche alle in Wasser auflöslich sind; manche derselben sind indessen schwerlöslich, wie z. B. das übermangansaure Silberoxyd. In festem Zustande ist die Farbe dieser Salze dunkelrothbraun, beinahe schwarz; sie haben oft fast metallischen Glanz, namentlich das Kalisalz. Auf glühenden Kohlen und mit anderen leicht oxydirbaren Körpern können sie verpuffen wie salpetersaure und chlorsaure Salze. Für sich erhitzt, verwandeln sich die reinen alkalischen übermangansauren Salze in mangansaure Salze und Mangansuperoxydalkali, während Sauerstoffgas entweicht.

Die Auflösungen der übermangansauren Salze sind intensiv purpurroth gefärbt, und haben wie die Auflösung der Säure eine sehr stark färbende Kraft. Wenn ein übermangansaures Salz, wie z. B. das übermangansaure Kali, rein ist, so kann die Lösung desselben sich Jahre hindurch in verschlossenen Gefäfsen ganz unverändert erhalten. Wenn die Lösung desselben aber freies Kalihydrat enthält, so wird sie nach und nach grün, und das um so früher, je verdünnter sie ist. Concentrirte Auflösungen von übermangansaurem Alkali werden, mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit grün. Es geschieht dies so langsam, dafs dabei keine Sauerstoffgasentwicklung wahrgenommen werden kann. Erhitzt man indessen die concentrirten Lösungen, so erfolgt die Farbenveränderung unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung. Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet bei völligem Ausschlufs von organischen Substanzen nicht statt. Geschieht die Zerlegung allmälig, so nimmt die Menge des grünen mangansauren Kalis nach und nach in dem Maafse zu, wie die des rothen übermangansauren Salzes abnimmt, und bei diesem Uebergange bemerkt man eine Reihe von Farbenveränderungen, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich Uebermangansäure unter Absetzung von Mangansuperoxydhydrat bildet.

Kohlensaures Kali oder Natron verwandelt die rothe Auf-

lösung des übermangansauren Kalis nicht in eine grüne von mangansaurem Kali. Eben so verhalten sich die Auflösungen anderer neutraler Kalisalze.

Ammoniak bewirkt nach einiger Zeit eine Zersetzung der Auflösung der übermangansauren Salze, bildet eine braune Fällung und entfärbt die Flüssigkeit. Ammoniakalische Salze hingegen, wie Chlorammonium und schwefelsaures Ammoniak, verändern die rothe Auflösung der neutralen übermangansauren Alkalien nicht, und verhalten sich gegen dieselbe wie Auflösungen von Kalisalzen.

Werden die trockenen übermangansauren Salze mit Salpetersäure oder Schwefelsäure übergossen, so verwandeln sie sich unter Entbindung von Sauerstoffgas in Mangansuperoxydhydrat, oder beim Erwärmen in niedrigere Oxydationsstufen des Mangans. Bei Anwendung concentrirter Säuren kann, wenn man nicht jede Erhitzung dabei vermeidet, eine Feuererscheinung stattfinden. Werden aber die Auflösungen der übermangansauren Alkalien mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder anderen nicht reducirenden Säuren behandelt, so behalten sie ihre rothe Farbe sehr lange. Die Salpetersäure mufs indessen frei von jeder Spur von salpetrichter Säure sein. Auch wenn man Kohlensäuregas lange und anhaltend durch eine Lösung von übermangansaurem Kali leitet, so wird dieselbe nicht verändert.

Kocht man die Lösung eines übermangansauren Alkalis mit jenen verdünnten Säuren, so findet nach längerem Kochen unter Absetzung eines braunen Niederschlages eine theilweise Reduction der Uebermangansäure statt; dies ist indessen um so weniger der Fall, je verdünnter die Auflösung des übermangansauren Salzes war.

Dahingegen wird die Lösung des übermangansauren Kalis durch reducirende Säuren verändert. In dieser Hinsicht aber verhalten sich dieselben verschieden. Einige von ihnen äufsern eine so schnelle Einwirkung auf die Lösung des übermangansauren Kalis, dafs sie, in hinreichender Menge hinzugefügt, die Uebermangansäure sogleich zu Manganoxydul reduciren, und plötzlich eine vollkommen farblose Lösung mit derselben bilden; andere hingegen bewirken dies langsam und reduciren die Säure erst zu Manganoxyd; sie färben daher die purpurrothe Lösung des übermangansauren Kalis, theils weinroth, theils braun, und entfärben sie erst nach einiger Zeit.

Zu den Säuren, welche eine plötzliche Entfärbung bewirken, gehören die salpetrichte Säure (so wie auch eine Salpetersäure, welche salpetrichte Säure enthält) und die schweflichte Säure, so wie überhaupt alle Säuren des Schwefels, die Schwefelsäure ausgenommen*).

*) Die neutralen Salze dieser Säuren entfärben das übermangansaure Kali ebenfalls plötzlich, wenn die Lösung desselben etwas freie Säure enthält; aus der Lösung des reinen übermangansauren Kalis scheiden sie nur braunes Manganoxydhydrat.

Schwefelwasserstoffwasser, durch welches indessen eine Fällung von Schwefelmangan und Schwefel erzeugt wird.

Langsamer wird die Lösung des übermangansauren Kalis durch phosphorichte Säure zersetzt. Die Lösung wird erst weinroth, aber nicht braun, ehe sie sich gänzlich entfärbt. Eben so wirken Oxalsäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Ameisensäure und andere organische Säuren, von denen manche die Entfärbung sehr langsam bewirken, namentlich die Citronensäure. Die Lösungen werden vor der Entfärbung erst braun. Noch langsamer thut dies die Benzoesäure und fast gar nicht die Bernsteinsäure.

Von allen organischen Säuren indessen ist es vorzüglich die Essigsäure, welche die Lösung des übermangansauren Kalis eben so wenig entfärbt, wie verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure.

Nicht saure organische Stoffe, wie Alkohol, Zucker, Papier, verwandeln mehr oder minder schnell die Uebermangansäure in braunes Manganoxyd.

Auch die Chlorwasserstoffsäure reducirt unter Freiwerden von Chlor das übermangansaure Kali; es entsteht zuerst eine braune Lösung von Manganchlorid, die sich endlich ganz entfärbt und in Manganchlorür verwandelt. Wendet man indessen eine sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure an, so wird das übermangansaure Kali erst nach sehr langer Zeit braun *).

Wie durch reducirende Säuren wird die Lösung des übermangansauren Kalis auch durch mehrere niedrigere Oxydationsstufen von Metallen, welche eine Neigung haben, sich in höhere Oxydationsstufen zu verwandeln, zersetzt und entfärbt. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich die Oxyde verschieden, indem einige eine plötzliche Entfärbung, andere hingegen eine langsame Zersetzung bewirken. Man fügt zu der Lösung des übermangansauren Kalis verdünnte Schwefelsäure, und dann die sehr verdünnte Lösung des Oxyds hinzu. Eine plötzliche Entfärbung findet besonders bei Lösungen des Eisenoxyduls, des Quecksilberoxyduls (salpetersaures Quecksilberoxydul), des Zinnoxyduls (Zinnchlorür), des Kupferoxyduls (chlorwasserstoffsaure Lösung von Kupferchlorür), des Antimonoxyds (chlorwasserstoffsaure Lösung) und des Uranoxyduls statt. Durch eine concentrirte Lösung von Manganoxydul scheidet sich sogleich braunes Manganoxyd aus; ist dieselbe aber aufserordentlich verdünnt, so läfst sie die Lösung des übermangansauren Kalis lange unverändert.

*) Enthält die Lösung des übermangansauren Kalis Chlorkalium, wie das gewöhnlich der Fall ist, so können bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure durch die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure andere Reactionen eintreten, als bei Anwendung von reinem übermangansaurem Kali.

Eine Lösung von Kaliumeisencyanür entfärbt eine angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis sogleich. Kaliumeisencyanid hingegen läfst sie unverändert.

Erhitzt man übermangansaures Kali mit syrupartiger Phosphorsäure bis dafs letztere anfängt, sich zu verflüchtigen, so erhält man eine Masse von schön blauer Farbe, die beim Erkalten schön purpurfarben ist und eine Lösung in Wasser von gleicher Farbe giebt. Da sie der des übermangansauren Kalis sehr ähnlich ist, so hat man oft angenommen, dafs sie freie Uebermangansäure enthält. Sie enthält aber Manganoxyd und verhält sich wie die Lösung des Manganoxyds in Phosphorsäure (S. 234).

Die intensiv purpurrothe Farbe der übermangansauren Salze in ihren Auflösungen, die leichte Zersetzbarkeit derselben durch schweflichte Säure, durch Eisenoxydullösungen und andere reducirende Substanzen, so wie durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwicklung, und ihr Verhalten vor dem Löthrohre zeichnen dieselben so aus, dafs sie nicht mit anderen Verbindungen verwechselt werden können.

XX. Eisen. Fe.

Das Eisen ist in metallischem Zustande hellgrau und, wenn es ganz rein ist, beinahe weifs. Das Roheisen (Gufseisen) ist bald dunkler, bald heller. Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Stabeisen. Alle Eisensorten haben Metallglanz. Das Stabeisen ist hart, geschmeidig und hat einen hakigen Bruch. Der Stahl hat einen feinkörnigen Bruch und ist von verschiedener Härte, je nachdem er rasch oder langsam abgekühlt ist. Das Gufseisen ist hart und spröde, besonders wenn es weifs ist; das graue Gufseisen ist weit weniger spröde. Das weifse Gufseisen hat einen krystallinischen Bruch, das graue einen körnigen. Alle Arten des Eisens werden vom Magneten angezogen, doch behält eigentlich nur der Stahl den Magnetismus, während das Stabeisen ihn sogleich verliert, wenn es vom Magneten entfernt wird. Durch die Eigenschaft, auf die Magnetnadel zu wirken und vom Magneten angezogen zu werden, unterscheidet sich das Eisen von den andern Metallen aufser vom Kobalt und Nickel.

Das Stabeisen ist äufserst schwer schmelzbar, der Stahl ist leichter schmelzbar als das Stabeisen, und das Gufseisen leichter als der Stahl. Aber schon lange unter seinem Schmelzpunkt wird das Eisen weich und läfst sich zusammenschweifsen.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Eisen an der Luft nicht, wenn diese trocken ist; auch in feuchter Luft bleibt das Eisen metallisch, doch oxydirt es sich leicht, wenn sich Wasser in flüssiger Form auf das Eisen absetzen kann, was besonders in den

Unebenheiten und in Rissen geschieht, von wo aus das Eisen rostet, das heifst sich in Eisenoxydhydrat verwandelt. Hat das Eisen einen dünnen Ueberzug von Hammerschlag, so bildet sich das Oxydhydrat nach sehr kurzer Zeit.

Beim Glühen an der Luft wird das Eisen oxydirt, indem es sich dabei mit einer schwarzen Schicht, die aus Verbindungen von Oxyd und Oxydul besteht (Hammerschlag), bedeckt. Erhitzt man das Eisen beim Zutritt der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weifsglühen, so verbrennt es unter Funkensprühen; das verbrannte Eisen ist geschmolzen, und besteht ebenfalls aus Oxyd und Oxydul. Wird Eisenoxyd vermittelst Wasserstoffgas bei dunkler Rothglühhitze zu fein zertheiltem Eisen reducirt, so entzündet sich dieses pyrophorisch beim Zutritt der Luft.

Das spec. Gewicht des Stabeisens ist 7,7.

Das Eisen löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gasentwicklung auf; es bildet sich salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak. Bei erhöhter Temperatur entwickelt sich Stickstoffoxyd, und es bildet sich Eisenoxyd. Von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 wird das Eisen gar nicht angegriffen; fügt man indessen etwas Wasser hinzu, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, es entweicht salpetrichte Säure, und es bildet sich salpetersaures Eisenoxyd. Taucht man Eisen in rothe rauchende Salpetersäure und zieht es schnell heraus, oder macht man Eisen zum positiven Pole einer electrischen Säule nur auf kurze Zeit, oder glüht man Eisen, so löst es sich in verdünnten Säuren nicht oder nur sehr langsam auf und fällt nicht Kupfer aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflösung enthält schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür. Bei manchen Eisensorten findet die Einwirkung der Säuren bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam statt, schnell aber, wenn man etwas erwärmt. Kohlehaltiges Eisen entwickelt ein übelriechendes Wasserstoffgas, dessen Geruch von einem ölartigen Kohlenwasserstoff herrührt, der sich bei der Einwirkung der Säuren bildet. Es bleibt namentlich bei der Auflösung des Gufseisens ein schwarzer Rückstand, der theils aus fein zertheiltem Graphit besteht, der mit dem Eisen gemengt war, theils aus einer Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden war. Sie löst sich in Kali- und Natronhydrat mit brauner Farbe, und wird deshalb oft für einen huminartigen Körper gehalten. Je länger man den Rückstand aber mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um so geringer ist dieser Rückstand von Kohle, und desto mehr bildet sich von dem erwähnten Kohlenwasserstoff.

Aehnlich der Chlorwasserstoffsäure und der verdünnten Schwefelsäure wirken andere in Wasser lösliche nicht oxydirende Säuren.

Der Rückstand, den das Eisen bei der Auflösung in verdünnten Säuren hinterläfst, enthält sehr oft Kieselsäure und Kieseloxyd, aus dem mit dem Eisen verbundenen Kiesel entstanden.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eisen unter Entwicklung von schweflichter Säure in schwefelsaures Eisenoxyd.

Leitet man Chlorgas über erhitztes Eisen, so wird es bei hinreichender Menge von Chlor unter Lichtentwicklung in Eisenchlorid verwandelt, das sich in glimmerartigen Blättchen in dem Strome des Chlorgases sublimiren läfst, während Kohle zurückbleibt, wenn kohlehaltiges Eisen angewandt wird. Ist der Strom des Chlorgases schwach, so sublimirt auch etwas weifslichgelbes Eisenchlorür, das indessen nur schwer flüchtig ist.

Das Eisen zersetzt sehr leicht bei Rothglühhitze das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von magnetischem Oxyd-Oxydul.

Eisenoxydul, Fe O.

In reinem Zustande ist dasselbe unbekannt; auch das Hydrat desselben kann man in trocknem Zustande nur mit Schwierigkeiten darstellen, weil es sich sehr leicht an der Luft höher oxydirt. Das Oxydul bildet sich immer, wenn Eisen in verdünnten nicht oxydirenden Säuren aufgelöst wird, was unter Wasserstoffentwicklung geschieht.

Die Salze des Eisenoxyduls haben, wenn sie wasserfrei sind, meistentheils eine weifse, wenn sie Krystallwasser enthalten, eine schwache grünliche oder bläuliche Farbe; einige hingegen sind, auch wenn sie mit farblosen Säuren verbunden sind, stark gefärbt, so das gelbe oxalsaure Eisenoxydul. Schon in festem Zustand, namentlich wenn sie Krystallwasser enthalten, haben sie eine Neigung, sich höher zu oxydiren, sich dunkler grün zu färben, und auf der Oberfläche gelbliches basisches Oxydsalz zu erzeugen; es ist dies weit weniger der Fall, wenn die Salze aus einer sauren Lösung durch Krystallisation gewonnen oder durch Alkohol, in welchem sie meistentheils unlöslich sind, niedergeschlagen sind. In Auflösungen oxydirt sich das Eisenoxydul beim Zutritt der Luft weit leichter, und es setzt sich, wenn die Lösungen neutral sind, ein gelbes Pulver von einem basischen Eisenoxydsalz ab; die Lösung enthält ebenfalls neben Oxydul mehr oder weniger Oxyd. Die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd geschieht in Lösungen langsam, wenn sie sauer durch eine freie (nicht oxydirende) Säure sind, sehr schnell aber nach dem Zusatz einer Base.

Die Lösung der neutralen Eisenoxydulsalze, auch wenn sie eine

starke Säure enthält, röthet das Lackmuspapier nicht, aber nur, wenn die Krystalle des Salzes von aller freien Säure befreit, und frisch in luftfreiem Wasser aufgelöst werden. An der Luft aber fängt das mit der Lösung befeuchtete Lackmuspapier an, sich (durch Bildung von basischem Eisenoxydsalze) zu röthen, und beim Eintrocknen ist die Röthung stark. Der Geschmack der Eisenoxydulsalze ist stark zusammenziehend, dabei etwas süfslich.

Durch Glühen mit einem Ueberschufs von Chlorammonium wird das Eisen in den Eisenoxydulsalzen, z. B. in schwefelsaurem Eisenoxydul, in Eisenchlorid verwandelt, das sich mit dem überschüssigen Chlorammonium verflüchtigt und den Tiegeldeckel auf der Aufsenseite mit Eisenoxyd beschlägt. Es bildet sich hierbei kein Eisenchlorür.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kalihydrat oder Ammoniak und darauf Chlorammonium, so wird beim Erhitzen der grüne Niederschlag aufgelöst mit Zurücklassung einer kleinen Menge von schwarzem Eisenoxyd-Oxydul, auf welches eine verdünnte Lösung von Chlorammonium beim Erhitzen keine Einwirkung mehr äufsert, und das auch durch eine concentrirte Lösung beim Erhitzen nur sehr unvollständig zersetzt wird.

In den Lösungen der Eisenoxydulsalze wird beim möglichsten Abschlufs der Luft durch die Hydrate der Alkalien ein voluminöser weifslich grüner Niederschlag von Eisenoxydulhydrat hervorgebracht, der sich beim Zutritt der Luft leicht oxydirt, dunkelgrün wird, und, wo er mit der Luft in Berührung kommt, in rothbraunes Eisenoxydhydrat übergeht. Fügt man zur Lösung des Eisenoxydulsalzes ein ammoniakalisches Salz, so wird durch die Hydrate der Alkalien nicht die ganze Menge des Eisenoxyduls gefällt, und es kann gar kein Niederschlag entstehen, besonders wenn nicht Kali oder Natronhydrat, sondern Ammoniak hinzugesetzt wird. In dieser Lösung oxydirt sich das Oxydul zu Oxyd, das sich von der Oberfläche aus abscheidet.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ähnlich, nur ist der Niederschlag des kohlensauren Eisenoxydulhydrats heller, und bei Anwendung von zweifach-kohlensauren Alkalien ist er weifs.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur das Eisenoxydul nicht aus seinen Lösungen; bei längerem Kochen aber wird es vollständig gefällt.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Eisenoxydullösungen sogleich entfärbt. Ist die Menge der letzteren nicht zu unbedeutend, so bemerkt man eine Ausscheidung von Eisenoxyd.

Phosphorsaures Natron erzeugt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul. Die Flüssigkeit röthet, wenn man eine oxydfreie Eisenoxydullösung angewandt hat, das Lackmuspapier

fast gar nicht. Durch Stehen aber senkt sich der Niederschlag, und dann wird von der Flüssigkeit das Lackmuspapier stark geröthet*). Kommt der feuchte Niederschlag mit der Luft in Berührung, so wird er graublau. — Schmelzt man oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man einen grünlichen Syrup, der beim Erkalten vollkommen farblos ist. Er enthält indessen keine Spur von Oxydul, sondern nur Eisenoxyd. Die Lösung giebt mit Kaliumeisencyanür (nicht aber mit Kaliumeisencyanid) einen blauen und mit Kalihydrat einen braunen Niederschlag. Ammoniak erzeugt keine Fällung.

Oxalsäure färbt die concentrirten Eisenoxydullösungen gleich gelb und bringt nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul hervor.

Wird zu einer Eisenoxydullösung Weinsteinsäure gesetzt, so bewirken Alkalien in derselben keinen Niederschlag; die Flüssigkeit färbt sich stark grün, wird aber bei Berührung mit der Luft von der Oberfläche aus gelb, und dann enthält sie nur Eisenoxyd, ohne einen Niederschlag abzusetzen.

Cyankalium bringt in Eisenoxydullösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich nach längerer Zeit in der Flüssigkeit auflöst. Die Lösung enthält Kaliumeisencyanür. — Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Oxydul in seinen Verbindungen zu Metall reducirt.

Rhodankalium bringt in Eisenoxydulauflösungen, die frei von jeder Spur von Oxyd sind, keine rothe Färbung hervor, die indessen sich zeigt, wenn auch nur die geringsten Spuren von Oxyd sich gebildet haben. (Siehe weiter unten bei den Reagentien des Eisenoxyds.)

Kaliumeisencyanür erzeugt bei völligem Ausschlufs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur einen weifsen Niederschlag, der indessen fast immer etwas bläulich erscheint. Kommt er mit der Luft in Berührung, so wird er nach und nach dunkelblau und in basisches Berlinerblau verwandelt**). Schnell verwandelt er sich in Berlinerblau,

*) Es bildet sich dann dreibasisches phosphorsauses Eisenoxydul und freie Phosphorsäure, die phosphorsaures Eisenoxydul auflöst.

**) Wird zu der Lösung des Kaliumeisencyanürs verdünnte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Säure gesetzt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine scheinbare Veränderung. Nach langem Stehen beim Zutritt der Luft erzeugt sich ein geringer blauer Niederschlag von Berlinerblau. Schneller geschieht dies beim Erhitzen. Es erzeugt sich zuerst durch den Einflufs der Säure eine Verbindung von Eisencyanür mit Cyanwasserstoff, die allmälig, schnell aber beim Erhitzen, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff Eisencyanür (in Verbindung mit Cyankalium) ausscheidet, das sich durch Oxydation an der Luft in Berlinerblau verwandelt. — Eine ähnliche Ausscheidung von Berlinerblau findet statt, wenn man Kaliumeisencyanür zu sauren Lösungen setzt, die Metalloxyde enthalten, welche mit dem Reagens Fällungen von Cyanmetallen mit Eisencyanür erzeugen. Die

wenn man ihn mit Salpetersäure erhitzt oder mit Chlorwasser behandelt.

Kaliumeisencyanid bewirkt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der in Säuren nicht löslich ist, durch die Hydrate der Alkalien indessen unter Abscheidung von Eisenoxyd in Kaliumeisencyanür verwandelt wird. — Die kleinsten Mengen von Eisenoxydul, wenn sie in grofsen Mengen von Eisenoxydlösung enthalten sind, können durch dieses Reagens mit Sicherheit entdeckt werden.

Eine Lösung von Gerbsäure giebt in neutralen Eisenoxydullösungen, welche ganz frei von Eisenoxyd sind, keine Fällung. Enthalten dieselben auch nur Spuren davon, wie dies gewöhnlich der Fall ist, so entsteht dadurch eine blauschwarze Trübung, die beim Zutritt der Luft bedeutender wird. In Lösungen, welche auch nur Spuren von Eisenoxydul enthalten, erhält man durch Gerbsäure eine schwarze Färbung bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von zweifach-kohlensauren Alkalien.

Das Verhalten des Eisenoxyduls zu Lösungen von Goldchlorid und von salpetersaurem Silberoxyd ist weiter unten bei den Reactionen des Goldes und des Silbers beschrieben.

Fügt man zu einer neutralen Eisenoxydullösung Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder erst nach mehreren Stunden, bei etwas erhöhter aber schneller schwarz. Eine sehr concentrirte Eisenoxydullösung aber kann sich durch eine sehr kleine Menge von Salpetersäure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei erhöhter schwarz färben, es geschieht dies erst durch einen gröfseren Zusatz von Salpetersäure. Wenn man auf Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul verdünnte Salpetersäure bringt und etwas erwärmt, so erhält man immer eine schwarze Färbung. Die schwarze Färbung verschwindet in allen Fällen, wenn durch die Salpetersäure das Eisenoxydul vollständig in Oxyd verwandelt wird. — Fügt man zu concentrirten oder verdünnten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul eine verdünnte Salpetersäure hinzu, die Spuren von salpetrichter Säure enthält, so erscheint die schwarze Färbung sogleich.

meisten dieser Eisencyanür-Cyanmetalle sind von weifser Farbe, aber sie können durch den erwähnten Umstand durch Berlinerblau, das eine sehr stark färbende Eigenschaft hat, mehr oder weniger blau gefärbt werden, besonders wenn die Lösungen warm sind. Ein Anfänger, der sich des Kaliumeisencyanürs als Reagens für verschiedene Metalloxyde bedient, kann deshalb häufig in Lösungen Eisen zu finden glauben, in denen nichts davon enthalten ist. Deshalb ist das Kaliumeisencyanür namentlich für Anfänger ein unsicheres Reagens, und nur für gewisse Oxyde, wie für Kupferoxyd mit Sicherheit zu gebrauchen. — Eine ähnliche Bewandtnifs hat es mit Kaliumeisencyanid.

Durch **Schwefelwasserstoffwasser** entsteht in den neutralen Eisenoxydullösungen, die eine starke Säure enthalten, kein Niederschlag, und wenn sie rein von Oxyd sind, auch keine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel.

Schwefelammonium bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der unlöslich in einem Ueberschufs von Schwefelammonium ist *). Selbst in verdünnten Säuren ist derselbe leicht löslich; verdünnte Essigsäure löst ihn langsamer. Durch Berührung mit der Luft wird der schwarze Niederschlag des Schwefeleisens in feuchtem Zustande auf der Oberfläche durch Oxydation bald rothbraun. Der Niederschlag bleibt oft lange suspendirt und hat eine Neigung durch das Filtrum zu gehen; nach Zusatz von Salzauflösungen der verschiedensten Art, von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Chlorammonium senkt sich das Schwefeleisen und läfst sich dann filtriren.

Das Eisenoxydul giebt fast mit denselben Säuren auflösliche und unlösliche Salze, mit welchen die Magnesia und das Manganoxydul solche bilden. Die unlöslichen Salze des Eisenoxyduls werden fast alle durch Chlorwasserstoffsäure, durch verdünnte Schwefelsäure und selbst durch Essigsäure gelöst. Bei der Lösung in Salpetersäure, besonders wenn sie bei erhöhter Temperatur geschieht, oxydirt sich das Oxydul zu Oxyd.

Durch das **Löthrohr** lassen sich die Eisenoxydulsalze dadurch erkennen, dafs sie in geringer Menge dem Boraxglase in der äufsern Flamme eine gelbe Farbe mittheilen; erkaltet ist das Glas farblos. Bei einem gröfseren Zusatze erhält das Glas in der äufsern Flamme eine rothe Farbe, die indessen nach der Abkühlung gelb erscheint. In der innern Flamme wird das Glas grün. Die Phosphorsalzperle wird in der äufsern Flamme bei einem mäfsigen Zusatz gelblichroth, dann grün und zuletzt farblos; bei einem sehr starken Zusatze ist das Glas in der äufsern Flamme dunkelroth, beim Abkühlen braunroth, dann schmutzig grün und endlich bräunlichroth. Die Farben verschwinden in der Phosphorsalzperle früher als in der Boraxperle. In der innern Flamme wird bei einem geringen Zusatze die Phosphorsalzperle fast gar nicht verändert; bei einem gröfseren ist sie warm roth, und nach dem Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas grün und zuletzt farblos. — Durch Soda werden die Eisenoxydulsalze auf Kohle zu Eisen reducirt; nach Abschlämmung der Kohle erhält man ein Metallpulver, das dem Magneten folgt.

Das Eisenoxydul kann in Lösungen, besonders durch sein Verhalten gegen Schwefelammonium, gegen Salpetersäure und gegen Ka-

*) Bestand das angewandte Reagens aus Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas bei dem Zusetzen einer neutralen Eisenoxydullösung.

liumeisencyanid (so wie auch gegen Goldchlorid und Silberoxydsalze) erkannt werden.

Eisenoxyd $Fe^2 O^3$.

In gepulvertem Zustande hat es immer eine braunrothe Farbe; das in der Natur vorkommende krystallisirte Eisenoxyd (Eisenglanz) ist grau und metallisch-glänzend. Das Pulver desselben ist rothbraun. Das aus seinen Lösungen durch Alkalien gefällte Oxyd ist sehr voluminös und rothbraun; das Volumen verringert sich sehr stark beim Trocknen; nach starkem Glühen erscheint es oft schwarz, giebt aber ein rothbraunes Pulver. Das frisch gefällte Oxyd ist in Säuren leicht löslich; nach dem Glühen wird es darin eben so schwer löslich, wie der Eisenglanz und der Rotheisenstein. Man löst es wie die stark geglühte Thonerde am leichtesten durch Erhitzen in einer mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure auf. Auch bei starker Rothglühhitze wird das Eisenoxyd nicht verändert; bei Weifsglühhitze aber verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd-Oxydul. — Das in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat (Brauneisenstein) ist in gepulvertem Zustand gelb.

Die neutralen Salze des Eisenoxyds sind meistentheils von weifser Farbe, wenn sie keine färbende Säure enthalten; einige sind grün, wie die Doppelsalze des oxalsauren Eisenoxyds mit oxalsauren Alkalien und die Verbindungen des Eisenoxyds mit den wasserfreien feuerbeständigen Alkalien (in denen das Eisenoxyd als Säure enthalten ist), viele roth, wie Eisenchlorid und Eisenrhodanid, sowie essigsaures und ameisensaures Eisenoxyd, oder schwarzbraun, wie die Verbindungen des Eisenoxyds mit Weinsteinsäure und anderen organischen Säuren. — Die basischen Eisenoxydsalze sind von gelber oder brauner Farbe.

Die Lösungen des Eisenoxyds in Schwefelsäure und in Salpetersäure mit vieler freier Säure sind vollkommen farblos; erhitzt werden sie schwach gelblich, aber beim Erkalten wiederum farblos. Durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure werden sie gelblich. Die neutralen schwefelsauren Lösungen sind gelblich gefärbt; durch den Einflufs des Wassers hat sich ein auflösliches basisches Salz gebildet. Durch Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung wird gelbes basisches schwefelsaures Eisenoxyd gefällt, und um so mehr davon, je verdünnter die Auflösung ist. — Die Lösung des Eisenchlorids in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist gelb, durch Erhitzen wird sie dunkelroth, es erfolgt dadurch keine Fällung, wenn die Lösung concentrirt ist; beim Erkalten bleibt die rothe Farbe. Die Eisenchloridauflösung trübt sich beim Kochen, wenn sie mäfsig verdünnt ist, und es scheidet sich ein gelbes basisches Salz ab; aber concentrirte, so wie äufserst verdünnte Lösungen des Eisenchlorids werden durch Kochen

nicht getrübt. — Die Lösungen des essigsauren und ameisensauren Eisenoxyds, so wie des meconsauren Eisenoxyds und des Eisenrhodanids, sind blutroth.

Der Geschmack der Eisenoxydsalze ist stark zusammenziehend.

Die Lösungen der Eisenoxydsalze röthen das Lackmuspapier; selbst wenn die Lösungen derselben basisch sind, so färben sie das Lackmuspapier roth.

Durch Glühen mit Chlorammonium verwandeln sich das Eisenoxyd und die Eisenoxydsalze in Eisenchlorid, das sich mit dem Ueberschufs des Chlorammoniums verflüchtigt. Es ist schwer, eine gänzliche Verflüchtigung des Eisenoxyds auf diese Weise zu bewirken, da sich das Eisenoxyd durch den Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit wieder in Eisenoxyd verwandelt, das sich fest an den Deckel des Tiegels und an den Seitenwänden absetzt. — Eine Lösung von Chlorammonium wird durch Kochen mit Eisenoxyd nicht zersetzt, man mag dasselbe in lufttrocknem oder in frisch gefälltem feuchtem Zustande anwenden.

Kali- oder Natronhydrat und Ammoniak bringen in den Eisenoxydlösungen einen voluminösen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Setzt man unter öfterem Umrühren zu einer verdünnten Eisenoxydlösung etwas weniger Ammoniak, als zur vollständigen Fällung nothwendig ist, so kann man in manchen Lösungen, namentlich in der des Eisenchlorids, nach längerem Stehen eine intensiv blutrothe Lösung eines basischen Oxydsalzes erhalten, die das Lackmuspapier röthet. — Durch Schmelzen von Kalihydrat mit Eisenoxyd wird letzteres zu einem grünen Salze aufgelöst, das durch Wasser wiederum in Eisenoxyd, und in eine Auflösung von Kalihydrat zerlegt wird, welche keine Spur von Eisenoxyd aufgelöst enthält. Dasselbe grüne Salz bildet sich unter Wasserstoffgasentwicklung schon durch Schmelzen von Kalihydrat in einem eisernen Tiegel.

Kohlensaure Alkalien, namentlich die Bicarbonate und besonders das kohlensaure Ammoniak, können das Eisenoxyd auf einige Zeit auflösen, wenn man die verdünnte Lösung desselben unter Umrühren in die des Bicarbonats tröpfelt; die Lösung hat eine intensiv blutrothe Färbung, und bläut stark das Lackmuspapier; nach einiger Zeit indessen scheidet sich das Eisenoxyd als ockergelber Niederschlag ab. Einfach-kohlensaure Alkalien fällen das Eisenoxyd mit etwas hellerer Farbe, als die Hydrate der Alkalien, und auch nicht so vollständig als diese; doch setzt sich nach längerer Zeit die kleine Menge des aufgelösten Oxyds vollständig ab.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Eisenoxyd vollständig aus seinen Lösungen.

Wird zu einer Eisenoxydauflösung Weinsteinsäure (oder eine andere nicht flüchtige organische Säure, oder auch eine andere lösliche Substanz, wie Zucker, Gummi u. s. w., diese aber in bedeutender Menge) gesetzt, so wird durch Uebersättigung mit den Hydraten der Alkalien oder mit kohlensauren Alkalien kein Eisenoxyd gefällt, und die Lösung bleibt vollständig klar *). Selbst durch Phosphorsäure oder Arseniksäure kann die vollständige Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien verhindert werden.

Oxalsäure bringt keinen Niederschlag hervor, reducirt jedoch durch Erhitzen und den Einfluſs des Sonnenlichts das Eisenoxyd zu Oxydul.

Phosphorsaures Natron erzeugt in neutralen Eisenoxydlösungen einen weiſsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, das sich allmälig vollständig in Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak lösen kann, wenn phosphorsaures Natron in hinreichender Menge hinzugefügt ist; die Lösung hat eine rothbraune Farbe. Kalihydrat verändert die weiſse Farbe des phosphorsauren Eisenoxyds in eine rothbraune und löst es nicht auf. Der weiſse Niederschlag des phosphorsauren Eisenoxyds ist leicht in Chlorwasserstoffsäure löslich, aber nicht in Essigsäure. — Eisenoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure erhitzt löst sich darin zu einer farblosen Masse auf, die vollständig in Wasser löslich ist.

Cyankalium bringt in Eisenoxydlösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich mit der Zeit im Ueberschuſs des Cyankaliums auflöst. Die Lösung enthält Kaliumeisencyanür. — Durch Schmelzen mit Cyankalium wird das Eisenoxyd zu Metall reducirt.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen dunkelblauen, in Säuren nicht löslichen, lange suspendirt bleibenden Niederschlag (Berlinerblau).

Kaliumeisencyanid bewirkt keine Fällung, die Lösung färbt sich dadurch nur dunkelbraun. Bei den geringsten Spuren von Eisenoxydul in der Lösung wird aber Berlinerblau erzeugt.

Rhodankalium bringt keine Fällung hervor, wohl aber eine auſserordentlich intensiv blutrothe Färbung. Da selbst die kleinsten Mengen von Eisenoxyd diese Reaction stark zeigen, so ist das Rhodankalium ein äuſserst empfindliches Reagens für Eisenoxyd. Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure und andere nicht oxydirende und reducirende Säuren beeinträchtigen die Färbung nicht, wenn sie nicht in zu groſser Menge hinzugefügt werden. Durch verdünnte Salpetersäure wird aber die Farbe zerstört, bei gewöhnlicher Temperatur indessen doch erst nach einiger Zeit; eben so verhalten sich andrerseits schweflichte Säure (besonders beim Erwärmen) und Oxalsäure.

*) Aus solcher alkalischen Lösung kann das Eisen nur durch Schwefelammonium als Schwefeleisen oder nach Uebersättigung vermittelst einer Säure durch Kaliumeisencyanür als Berlinerblau gefällt werden.

Durch Ammoniak und durch Alkalien überhaupt wird das gelöste Eisenoxyd aus der rothen Lösung vollständig gefällt.

Fügt man Essigsäure zur Lösung des Eisenrhodanids, so verschwindet die blutrothe Farbe oder wird bedeutend schwächer. Lösungen essigsaurer Alkalien entfärben die Lösung noch stärker. In beiden Fällen wird durch einen hinreichenden Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die blutrothe Farbe der Lösung wieder hergestellt.

Wird zu der blutrothen Lösung des Eisenrhodanids Kaliumeisencyanid gesetzt, so erfolgt zuerst keine Veränderung; nach langem Stehen indessen erfolgt durch Zersetzung des Rhodanids eine Bildung von etwas Berlinerblau. Erhitzt man aber die Lösung, so erfolgt die Bildung von Berlinerblau sogleich. Immer jedoch ist die Menge des erzeugten Berlinerblaus nicht bedeutend. — Fügt man aber zur blutrothen Lösung des Rhodanids einige Tropfen von chromsaurem oder zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so wird bei längerem Stehen, durch Erhitzen aber sogleich, eine durch Chromoxyd grün gefärbte Flüssigkeit erzeugt. Eine zu grofse Menge von chromsaurem Kali kann selbstverständlich die grüne Färbung verdecken.

Gerbsäure bewirkt in neutralen Eisenoxydlösungen eine tief blauschwarze Trübung und einen lange suspendirt bleibenden Niederschlag, und zeigt durch eine violette Färbung die kleinsten Spuren von aufgelöstem Eisenoxyd an. Durch freie Säure wird der Niederschlag aufgelöst, und die schwarze Färbung verschwindet; übersättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak, so entsteht ein tief rothschwarzer Niederschlag.

Essigsaures Alkali erzeugt in Eisenoxydlösungen eine ähnliche blutrothe Färbung wie Rhodankalium; sie ist jedoch bei gleichen Mengen von aufgelöstem Eisenoxyd minder intensiv, als die durch Rhodankalium erzeugte. Durch freie Säuren, doch nicht durch freie Essigsäure, wird sie schwächer und verschwindet, durch Sättigung mit Alkali wird sie wieder hervorgebracht. Durch Uebersättigung mit Alkali wird das Eisenoxyd vollständig gefällt. Setzt man zu einer etwas sauren Eisenoxydlösung ein essigsaures Alkali, so kann beim Kochen das Eisenoxyd vollständig gefällt werden. Der Niederschlag löst sich etwas langsam aber vollständig in Essigsäure, schnell aber in Chlorwasserstoffsäure.

Durch Schwefelwasserstoffwasser wird aus einer neutralen oder sauren Eisenoxydlösung nur Schwefel gefällt*).

*) Es wird dabei das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt. — Nach dem ersten Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers erscheint der ausgeschiedene Schwefel schwarzbläulich durch Spuren von erzeugtem Schwefeleisen gefärbt, welche Farbe er aber

Schwefelammonium erzeugt in neutralen Eisenoxydlösungen einen voluminösen schwarzen Niederschlag; bei Spuren von Eisenoxyd bleibt derselbe oft lange suspendirt und erzeugt dadurch gleichsam eine grün gefärbte Lösung. Durch Zusetzen von Lösungen verschiedener Salze senkt sich, wie auch bei Eisenoxydullösungen (S. 248) der Niederschlag des Schwefeleisens, so dafs er filtrirt werden kann. Bei längerem Zutritt der Luft wird auch dieser Niederschlag, wie der in Eisenoxydulverbindungen erzeugte, rothbraun.

Das Eisenoxyd bildet nur mit wenigen Säuren auflösliche Salze, von denen die meisten in ihren Lösungen beim Erhitzen zersetzt werden. Die basischen Salze sind unlöslich; jedoch können die auflöslichen Eisenoxydsalze in etwas basischem Zustande noch löslich in Wasser sein. Die unlöslichen Salze des Eisenoxyds sind in nicht geglühtem feuchtem Zustande in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure, auflöslich, mit Ausnahme des phosphorsauren und des arseniksauren Eisenoxyds.

Das Verhalten des Eisenoxyds und der Eisenoxydsalze vor dem Löthrohr ist wie das der Eisenoxydulsalze (S. 248).

Die Lösungen des Eisenoxyds unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Schwefelammonium, gegen Kaliumeisencyanür und gegen Rhodankalium von den Lösungen anderer Salze.

Verbindungen von Eisenoxydul und Eisenoxyd kommen häufig in der Natur als Magneteisenstein ($FeO + Fe^2O^3$) vor. Sie bilden sich auch, wenn Eisen an der Luft geglüht wird. Der Magneteisenstein ist immer von derselben Zusammensetzung, was bei dem Hammerschlag nicht der Fall ist. Diese wasserfreien Verbindungen sind von schwarzer Farbe und stark magnetisch. Fällt man hingegen aus Lösungen, welche Eisenoxyd und Oxydul enthalten, beide Oxyde durch überschüssiges Alkali, so sind die Niederschläge nur schwarz, wenn sie viel Oxyd, hingegen dunkler oder heller blaugrün und voluminöser, wenn sie viel Oxydul enthalten. Letztere werden an der Luft weit leichter zu braunrothem Oxydhydrate oxydirt, als erstere. — Löst man die Verbindungen von Oxyd und Oxydul beim Ausschlufs der Luft in gepulvertem Zustande in Chlorwasserstoffsäure auf, was bei den geglühten Verbindungen und beim Magneteisenstein langsam geschieht, so kann man sich von der Gegenwart des Oxyds und des Oxyduls in der Lösung überzeugen. Die Gegenwart des Oxyds erkennt

sehr bald verliert. Aus einer Lösung von basisch-essigsaurem Eisenoxyd wird mit Schwefel gemengtes schwarzes Schwefeleisen gefällt, das durch Zusetzen von Essigsäure sich indessen löst und Schwefel ungelöst zurückläfst.

man durch den Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel beim Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser zu der chlorwasserstoffsauren Lösung; und die Gegenwart des Oxyduls durch die Entfärbung des übermangansauren Kalis. Um beide Oxydationsstufen in derselben Lösung mit Sicherheit zu finden, kann man sich der kohlensauren Baryterde bedienen, welche das Oxyd fällt und das Oxydul aufgelöst läfst; auf etwas unsichere Weise durch sehr allmäliges Hinzufügen von verdünntem Alkalihydrat, welches zuerst das Oxyd, und bei einem gröfseren Zusatz das Oxydul fällt.

Eisensäure. FeO^3.

Wegen ihrer geringen Beständigkeit ist die Eisensäure noch nicht in ihrem reinen Zustande, sondern nur in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kali und mit Baryterde, dargestellt.

Die eisensauren Salze haben in festem Zustande eine kirschrothe Farbe, die beim Kalisalze so intensiv ist, dafs es fast wie das übermangansaure Kali schwarz erscheint; die eisensaure Baryterde ist von rein rother Farbe. Die Lösung des Kalisalzes ist von tief rother Farbe, ähnlich der des übermangansauren Kalis, nur ist die Farbe mehr kirschroth und nicht purpurfarben. Mit vielem Wasser verdünnt, färbt sie dasselbe in den kleinsten Mengen kirschroth. Die mit vielem Wasser verdünnte Lösung läfst sehr bald Eisenoxyd fallen, das indessen längere Zeit suspendirt bleibt. In sehr concentrirtem Zustand und bei einem grofsen Ueberschufs von Kalihydrat kann sich das eisensaure Kali mehrere Wochen und selbst Monate hindurch unzersetzt erhalten. Sie kann dann selbst gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Ammoniakalische Salze zersetzen die Lösung des eisensauren Kalis plötzlich, weil dadurch das freie Kali gebunden wird. Freies Ammoniak zersetzt die Lösung langsamer.

Durch Eisenoxydullösungen, durch Kalisalze der schweflichten und phosphorichten Säure wird aus dem eisensauren Kali sogleich Eisenoxyd gefällt.

Wird die Lösung des eisensauren Kalis mit einer Säure z. B. mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure übersättigt, so wird die Eisensäure sogleich zersetzt; es wird Eisenoxyd abgeschieden, das sich bei längerem Stehen in der angewandten Säure auflösen kann. Manche organische Säuren und deren Salze, wie Weinsteinsäure, zersetzen das eisensaure Kali schnell, lösen aber das entstandene Eisenoxyd auf. Leitet man durch die concentrirte Lösung des eisensauren Kalis einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Lösung. Nach Verdünnung mit vielem Wasser giebt sie eine tief grüne Flüsssigkeit. Diese grüne Lösung kann man sehr lange ohne Zersetzung auch beim Zutritt der Luft aufbewahren.

Von allen Salzen der Eisensäure ist die eisensaure Baryterde wohl das beständigste. Sie bildet ein Pulver von kirschrother Farbe, das in Wasser ganz unlöslich ist. Man kann dasselbe vollständig auswaschen, trocknen und selbst bei 140° erhitzen, ohne es zu zersetzen. Erst bei 200° zersetzt es sich und zwar langsam, und giebt beim Zutritt der Luft erhitzt gewöhnlich ein Gemenge von Eisenoxyd und von kohlensaurer Baryterde. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz nicht zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es nicht durch eine Lösung von kohlensaurem Kali zersetzt; erst nach mehreren Tagen wird die Lösung durch Bildung von eisensaurem Kali roth, in welchem die Eisensäure sich dann bald in Eisenoxyd verwandelt, welches sich auf die kohlensaure Baryterde absetzt. Durch Kochen wird die Einwirkung des kohlensauren Kalis nicht befördert. Lösungen von zweifach-kohlensauren Alkalien zersetzen die eisensaure Baryterde noch weniger. Eine Lösung von schwefelsaurem Kali hat auf die eisensaure Baryterde noch weniger Einwirkung als kohlensaures Kali. Lösungen von phosphorsaurem Natron, von alkalischen Chlormetallen und selbst von Chlorammonium zersetzen sie nicht, Chlorwasserstoffsäure hingegen löst sie schnell unter Chlorentwicklung auf; die Auflösung enthält Chlorbaryum und Eisenchlorid. Verdünnte Salpetersäure löst die eisensaure Baryterde schnell auf; die farblose Lösung enthält salpetersaures Eisenoxyd und salpetersaure Baryterde. Phosphorsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen sie wenig an. In verdünnter Essigsäure ist die eisensaure Baryterde nicht löslich, so dafs man sie dadurch von eingemengter kohlensaurer Baryterde trennen kann.

Die Lösung des eisensauren Kalis kann vielleicht nur mit der des übermangansauren Kalis verwechselt werden, von welcher sie sich aber durch die schnelle Zersetzbarkeit ihrer Lösung vermittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure unterscheidet.

XXI. Zink. Zn.

Das Zink hat eine weifse Farbe mit einem Stich ins Bläuliche und starken metallischen Glanz. Das Gefüge des Zinks ist kleinkörnig, wenn dasselbe nur gerade bis zur Schmelzhitze erwärmt gewesen und dann ausgegossen ist. Das Gefüge desselben wird grofsblättrig und dem des Antimons ähnlich, wenn das Metall vor dem Ausgiefsen fast bis zur Glühhitze erwärmt wird. Es ist hierbei von geringem Einflufs, ob es langsam oder möglichst rasch erkaltet wird. Das Zink läfst sich etwas biegen und selbst zu Blechen ausdehnen, besonders wenn es rein ist; das gewöhnliche in dem Handel vorkommende unreine Zink läfst sich erst bei einer erhöhten Temperatur, die jedoch den Kochpunkt des Wassers nur etwas übersteigen darf, biegen und

ausdehnen. Im Allgemeinen ist sehr stark erhitztes Zink nach dem Ausgiefsen spröder, als Zink, welches nur gerade bis zum Schmelzen erhitzt ist. Bei noch mehr erhöhter Temperatur, so wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, ist das Zink spröde. Es schmilzt bei einer Temperatur von 360°; in der Weifsglühhitze kocht es und kann dann destillirt werden. In trockener Luft verändert sich das Zink nicht. In Berührung mit Wasser und atmosphärischer Luft, die Kohlensäure enthält, erzeugt sich zuerst Zinkoxydhydrat, welches Kohlensäure aufnimmt und eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd bildet. In luftfreiem Wasser erhält sich das Zink sehr lange mit metallischer Oberfläche. Bei höherer Temperatur in geschmolzenem Zustande und beim Zutritt der Luft brennt das Zink mit stark blendender bläulich grüner Flamme, oxydirt sich stark auf der Oberfläche und entwickelt, besonders beim Umrühren, einen Rauch von Zinkoxyd, indem die entweichenden Dämpfe des metallischen Zinks sich in der Luft oxydiren. Erhitzt man metallisches Zink vor dem Löthrohre auf Kohle, so entzündet es sich bei starker Hitze und verbrennt mit hellgrüner Flamme und starkem Rauche, während Zinkoxyd die Kohle beschlägt. — Das specifische Gewicht des gerade bis zur Schmelzhitze gebrachten und dann rasch oder langsam erkalteten Zinks ist 7,18 und 7,145, des bis zum Glühen erhitzten und rasch oder langsam erstarrten Zinks aber 7,11 und 7,12 (Bolley).

Das im Handel vorkommende Zink löst sich in Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wasserstoffgasentwicklung auf. Auch von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst, und zwar, wenn dieselbe sehr verdünnt ist, unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas und Bildung von Ammoniak, ist sie stärker, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zink bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Dasselbe geschieht von fast allen in Wasser löslichen Säuren, auch von den organischen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Die Auflösungen enthalten Zinkoxyd mit der zur Auflösung angewandten Säure verbunden. Nur eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser löst das Zink ohne Gasentwicklung auf; es bildet sich dadurch pentathionsaures Zinkoxyd (das später zersetzt wird), unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd. — Auch Auflösungen von Kalihydrat und Ammoniak lösen das Zink langsam und unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflösungen enthalten Zinkoxyd.

Das reine destillirte Zink wird von allen Auflösungsmitteln schwerer aufgelöst als das im Handel vorkommende unreine Zink. Aber auch das gerade nur bis zur Schmelzhitze gebrachte und dann schnell erkaltete Zink löst sich langsamer in verdünnter Schwefelsäure auf,

als das eben so stark erhitzte aber langsam abgekühlte. Wird aber das Zink bis nahe zum Glühen gebracht, und dann rasch erkaltet, so löst es sich schneller auf, aber am leichtesten ist es löslich, wenn es eben so stark erhitzt und dann langsam erkaltet ist (Bolley).

Die Auflösung des Zinks in Säuren wird sehr beschleunigt, wenn man electronegative Metalle hinzusetzt wie z. B. Platin, oder wenn man zu der zur Auflösung des Zinks bestimmten Säure einige Tropfen einer Platinchloridauflösung hinzufügt. Auch wenige Tropfen einer Auflösung von arsenichter Säure, von schwefelsaurem Kupferoxyd oder auch von Brechweinstein wirken sehr beschleunigend, so wie auch Auflösungen von Silber, Kobalt, Nickel, Zinn, Blei, Cadmium und Wismuth. Dagegen verzögern wenige Tropfen von Quecksilberchloridauflösung die Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure ungemein; wird das Quecksilberchlorid aber zu Essigsäure gesetzt, so erfolgt keine verzögernde Wirkung.

In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sich das Zink beim Erhitzen in Zinkchlorid, das in der Rothglühhitze flüchtig ist.

Bei Rothglühhitze zerlegt das Zink sehr leicht das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und es bildet sich ein krystallisirtes, sehr glänzendes Zinkoxyd.

Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Auflösungen in metallischem Zustande; einige wenige auch als Oxyd. Die höheren Oxydationsstufen einiger Metalle, wie Chromsäure, Eisenoxyd u. s. w. werden in niedrige Oxydationsstufen verwandelt.

Zinkoxyd, ZnO.

In reinem Zustande ist das Zinkoxyd weifs; beim Erhitzen färbt es sich citronengelb, wird aber beim Erkalten wiederum weifs. Bisweilen hat indessen auch nach dem Erkalten das reine Zinkoxyd eine blafsgelbe Farbe, besonders wenn es sehr stark geglüht ist; in vielen Fällen aber rührt die gelbliche Farbe von einem Gehalte an Eisenoxyd oder andern fremden Oxyden her. — Es ist in der Hitze nicht flüchtig, und löst sich, auch nach starkem Glühen, in Säuren auf. Auch in einer Lösung von Chlorammonium löst sich selbst das stark geglühte Zinkoxyd leicht unter Ammoniak-Entwicklung auf; ebenso ist auch das kohlensaure Zinkoxyd darin löslich. Wasserstoffgas reducirt das Zinkoxyd bei mäfsiger Rothglühhitze aufserordentlich allmälig und langsam. Die kleinen Mengen des reducirten Metalls verflüchtigen sich in dem Maafse als sie sich bilden; das Zinkoxyd erleidet also durch die Behandlung mit Wasserstoffgas keine sichtbare Veränderung, und nimmt nur sehr allmälig an Gewicht ab. Die Salze des Zinkoxyds sind vollkommen farblos; eben so auch die Auflösung derselben, wenn das Zinkoxyd nicht mit einer färbenden Säure verbunden ist.

Sie haben einen unangenehmen, zusammenziehenden, metallischen Geschmack.

Die Hydrate von Kali und Natron so wie Ammoniak bringen in den Zinkoxydlösungen einen gelatinösen weifsen Niederschlag hervor, der sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Uebermaafs des Fällungsmittels vollständig auflöst. Auch die in Wasser unlöslichen Zinkoxydsalze sind in den Hydraten der Alkalien löslich. Wird die Auflösung mit einer sehr grofsen Menge von Wasser verdünnt, so wird sie nach und nach trübe. Durch Kochen wird, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, das gelöste Zinkoxyd gefällt, und das um so vollständiger, je verdünnter sie ist; nur aus der ammoniakalischen Lösung geschieht dies minder vollständig. Nach dem Erkalten wird das gefällte Oxyd nicht wieder gelöst. Uebergiefst man indessen das gefällte Oxyd mit Kalihydrat oder mit Ammoniak, so wird es nach und nach vollständig aufgelöst. — In einer Lösung des Zinkoxyds in Kalihydrat bewirkt Chlorammonium keine Fällung. Enthält eine Zinkoxydlösung freie Säure, oder ammoniakalische Salze, so entsteht wohl durch Kalihydrat aber nicht durch Ammoniak eine Fällung.

Kohlensaures Kali und Natron fällen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Wenn die Lösung bedeutende Mengen eines ammoniakalischen Salzes enthält, so bleibt bei gewöhnlicher Temperatur etwas Zinkoxyd gelöst, das beim Erhitzen mit einem Ueberschufs des kohlensauren Alkalis gefällt wird. — Kohlensaures Ammoniak bewirkt ebenfalls einen weifsen Niederschlag, der aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Durch Kochen entsteht auch in dieser Lösung, besonders wenn sie verdünnt ist, ein Niederschlag.

Cyankalium bringt einen weifsen Niederschlag von Cyanzink hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig gelöst wird. Aus dieser Lösung setzen sich mit der Zeit Krystalle von Kaliumzinkcyanür ab. Weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium entsteht darin sogleich eine Fällung von Schwefelzink, aber nach längerer Zeit fängt die Bildung desselben allmälig an, und nach 24 Stunden ist gewöhnlich alles Zink als Schwefelzink ausgeschieden. Die Absetzung des Schwefelzinks erfolgt noch langsamer, wenn zu der Lösung viel Ammoniak oder Kalihydrat hinzugefügt wird. Durch eine Lösung von Schwefelkalium erfolgt die Ausscheidung des Schwefelzinks früher als durch Schwefelammonium. — Wird Zinkoxyd mit Cyankalium geschmolzen, so erfolgt keine Reduction des Zinks, sondern Bildung von Kaliumzinkcyanür, das sich vollständig in Wasser löst.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur das Zinkoxyd zwar nicht sogleich, jedoch ist nach einigen Tagen

aus einer schwefelsauren Lösung das Zinkoxyd vollständig niedergeschlagen. Beim Erhitzen wird das Zinkoxyd sogleich gefällt.

Die Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert die Fällung des Zinkoxyds aus seiner Lösung durch Alkalien weniger, als die der meisten anderen Metalloxyde.

Phosphorsaures Natron erzeugt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinkoxyd, der sich in den Hydraten der Alkalien auflöst. In einer ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes bringt daher phosphorsaures Natron keine Fällung hervor. Wird die mit Wasser verdünnte Lösung des phosphorsauren Zinkoxyds in Kalihydrat gekocht, so fällt das Zinkoxyd frei von Phosphorsäure aus der Lösung. — Schmelzt man Zinkoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man eine farblose in Wasser leicht auflösliche Masse. In der Lösung kann durch Reagentien das Zinkoxyd wie in anderen Lösungen entdeckt werden. Löst man den in dieser Lösung durch Kalihydrat erhaltenen Niederschlag in einem Ueberschufs von Kali auf, so wird aus der verdünnten Lösung beim Kochen das Zinkoxyd gefällt. Schwefelammonium fällt aus der mit Alkalihydrat übersättigten Lösung Schwefelzink.

Oxalsäure bewirkt nur in concentrirten Lösungen eine Fällung von oxalsaurem Zinkoxyd, die bei längerem Stehen bedeutender wird. Die Gegenwart von Chlorammonium hindert die Entstehung dieses Niederschlags nicht bedeutend.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen weifsen gelatinösen Niederschlag, der in freier Chlorwasserstoffsäure nicht leicht löslich ist. Ist die Lösung sauer, so wird der Niederschlag durch Zersetzung des überschüssigen Kaliumeisencyanürs nach einiger Zeit bläulich, und beim Erhitzen kann er stark blau werden.

Kaliumeisencyanid giebt eine gelbrothe Fällung, die in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in neutralen Zinkoxydlösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, aber die ganze Menge des Zinkoxyds wird als Schwefelmetall nur in den Zinksalzen gefällt, die eine schwache Säure wie Essigsäure enthalten. In neutralen Zinksalzen, die eine starke Säure enthalten, ist der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoffwasser entsteht, um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist. Durch Zusetzen von essigsaurem Natron wird indessen dann alles Zink als Schwefelzink gefällt. Ein hinreichender Zusatz einer starken Säure zur Zinklösung verhindert, auch wenn sie verdünnt ist, die Fällung von Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas gänzlich.

Schwefelammonium erzeugt einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels so wie in

den Hydraten der Alkalien unauflöslich ist. Enthält die Lösung auch nur eine Spur von Eisen, so ist die Farbe des Niederschlags grau und bei etwas gröfseren Mengen schwarz.

Die Lösungen der neutralen Salze des Zinkoxyds röthen das Lackmuspapier.

Durch Glühen werden die meisten Salze des Zinkoxyds mit flüchtigen Säuren zersetzt; das schwefelsaure Zinkoxyd verliert aber erst bei starkem Rothglühen, und dann nicht ganz vollständig, die Schwefelsäure.

Wird Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali oder Natron geglüht, so wird durch Wasser aus der geschmolzenen Masse kein Zinkoxyd aufgelöst.

Durch das Löthrohr erkennt man die Gegenwart des Zinks in Verbindungen auf die Weise, dafs, wenn man sie auf Kohle mit Soda in der innern Flamme behandelt, die Kohle mit einem weifsen Beschlag von Zinkoxyd beschlagen wird (S. 45). Zinkoxyd und kohlensaures Zinkoxyd geben diesen Beschlag auch ohne Hülfe von Soda; es ist indessen immer anzurathen, den Zusatz von Soda nicht zu unterlassen. Manche Zinkverbindungen geben auch mit Soda nur schwer und nach längerem Blasen auf Kohle einen Zinkrauch, wie z. B. die Verbindungen des Zinkoxyds mit Thonerde (Gahnit) mit Kieselsäure (Kieselzinkerz) und das in der Natur vorkommende Schwefelzink*) (Blende). Diese Substanzen müssen fein pulverisirt mit Soda angewandt werden. Sind kleine Mengen von Zinkoxyd in sehr grofsen Mengen von Eisenoxyd enthalten, so kann auch mit Hülfe von Soda die Gegenwart des Zinks nicht, oder doch nur unsicher, gefunden werden. — Das Verhalten des Zinkoxyds gegen Phosphorsalz und Borax ist S. 50 und S. 52 beschrieben. Eine sehr gute Erkennung des Zinkoxyds durch das Löthrohr ist die durch salpetersaures Kobaltoxyd (S. 54). Die Substanz, die man auf diese Weise auf Zink prüft, darf nicht Zinn und Antimon enthalten, weil die Oxyde dieser Metalle durch Kobaltlösung nach dem Glühen auch grün gefärbt werden, wenngleich mit einem andern Stich.

Die Zinkoxydsalze unterscheiden sich in ihren Lösungen von denen der alkalischen Salze durch das Verhalten gegen kohlensaures Kali und Natron, so wie gegen Schwefelammonium; von denen der Erdsalze dadurch, dafs in den Lösungen der Zinksalze in Alkalihydrat durch Schwefelammonium ein weifser Niederschlag von Schwefelzink erzeugt wird, was bei den Lösungen der Thonerde in Kalihydrat nicht der Fall ist, wenn nicht ein Uebermaafs von Schwefelammonium hin-

*) Das auf nassem Wege erzeugte Schwefelzink hingegen giebt leicht mit Soda einen Zinkbeschlag.

zugefügt wird. Von den Lösungen der Mangansalze unterscheiden sich die Zinksalze durch das Verhalten gegen Alkalihydrate und gegen Schwefelammonium.

XXII. Kobalt. Co.

Das Kobalt hat in metallischem Zustande eine graue Farbe; in fein zertheiltem Zustande, in welchem man es häufiger erhält, ist es ein grauschwarzes Pulver. Es ist dehnbar, doch wird es durch einen Gehalt von Kohle oder Arsenik spröde. Es schmilzt etwas schwerer als Roheisen. Von den meisten Metallen unterscheidet es sich dadurch, dafs es vom Magnet angezogen wird, aber schwächer als Eisen und Nickel, und dafs es auch den angenommenen Magnetismus behält. An der Luft bleibt das Kobalt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich. Wenn das metallische Kobalt durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoff als Pulver erhalten ist, entzündet es sich oft pyrophorisch beim Zutritt der Luft, besonders wenn bei seiner Reduction nicht eine starke Hitze angewandt ist. Das specifische Gewicht des Kobalts ist 8,5 bis 8,7. — Das Kobalt wird von Chlorwasserstoffsäure langsam aufgelöst, leichter in pulverförmigem Zustand. Es entwickelt sich bei der Auflösung Wasserstoffgas. Die Auflösung wird durch Concentration der Säure und durch Erwärmen beschleunigt. Salpetersäure löst das Kobalt unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Kobalt langsam beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und von concentrirter unter Entwicklung von schweflichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen des Kobalts in Säuren, auch die in Salpetersäure und in Königswasser, enthalten Kobaltoxyd, oder das demselben entsprechende Chlorid. Leitet man Chlorgas über fein zertheiltes Kobalt und erhitzt dieses, so verwandelt es sich unter Lichtentwicklung in blaue Krystallschuppen von Kobaltchlorid.

Das Kobalt zersetzt bei Rothglühhitze zwar das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch minder leicht als das Eisen. Es wird dabei Kobaltoxyd gebildet.

Kobaltoxyd. CoO.

Die Farbe des Oxyds, wenn es kein Sesquioxyd enthält, und durch Glühen des Hydrats oder des Carbonats beim Ausschlufs der Luft in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhalten ist, ist braun. Wird es beim Zutritt der Luft erhitzt, so wird es schwarz und enthält, namentlich auf der Oberfläche, mehr oder weniger Sesquioxyd. Das Oxyd, besonders wenn es bei starker Hitze dargestellt ist, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nur wenig. Das Hydrat des

Oxyds ist schmutzig blafsroth. Von Wasserstoffgas wird das Oxyd bei Rothglühhitze leicht zu Metall reducirt.

Das Oxyd löst sich leicht in Säuren auf, und zwar in Chlorwasserstoffsäure ohne Chlorentwicklung und ohne den mindesten Chlorgeruch, wenn es ganz frei von jeder Spur von Sesquioxyd ist. Die Lösungen der Kobaltoxydsalze haben eine rosenrothe Farbe, wenn sie neutral sind; werden sie indessen in concentrirtem Zustand mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so werden sie blau, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder rosenroth. Durch Erhitzen kann eine solche durch Verdünnen roth gewordene saure Lösung blau oder violett werden, nimmt aber beim Erkalten die frühere Farbe wieder an. — Die Salze des Kobaltoxyds sind, wenn sie Krystallwasser enthalten, meistentheils roth; wasserfrei gewöhnlich lila oder blau. In den festen Salzen des Kobaltoxyds, und auch in den Lösungen derselben oxydirt sich das Kobaltoxyd beim Zutritt der Luft nicht höher. Auch durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Kobaltoxyd in seinen Lösungen nicht höher oxydirt.

Das Kobaltoxyd zersetzt auch nach dem Glühen die Lösung des Chlorammoniums beim Erhitzen und löst sich darin auf; die Lösung ist in concentrirtem Zustand blaugrün, nach der Verdünnung rosenroth. Enthält das Kobaltoxyd Sesquioxyd, so bleibt dasselbe ungelöst; wenn man dasselbe indessen zu wiederholten Malen mit einer Chlorammoniumlösung eindampft, und das Eingedampfte erhitzt, so kann das Superoxyd in Oxyd verwandelt werden und sich auflösen. Kohlensaures und borsaures Kobaltoxyd werden beim Erhitzen mit Chlorammoniumlösung leicht gelöst.

Kali- und Natronhydrat bringen in den Kobaltoxydlösungen einen blauen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat hervor, der in feuchtem Zustand beim Zutritt der Luft durch Oxydation schmutzig grün wird. Wird nach Fällung des blauen Niederschlags das Ganze erhitzt, so wird er schmutzig blasroth. Auch durch längeres Stehen beim Ausschlufs der Luft wird er schmutzig roth. In einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist er ganz unlöslich.

Ammoniak bringt in geringer Menge einen blauen Niederschlag hervor, der beim Ausschlufs der Luft durch eine längere Digestion mit Ammoniak roth wird. An der Luft wird er durch Oxydation grünlich. Durch mehr Ammoniak wird der Niederschlag gelöst und bildet eine röthliche Lösung, die durch den Zutritt der Luft von der Oberfläche aus braunroth wird. Fügt man zu einer solchen Lösung, die mehrere Tage beim Zutritt der Luft gestanden hat, Chlorammonium und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, so setzt sich allmälig ein rosenrother Niederschlag einer ammoniakalischen Kobaltverbindung (Roseokobaltiack) mit Chlorwasserstoffsäure ab, der unauf-

löslich in dieser Säure und in Wasser ist, das Chlorammonium enthält. — Hat man zu einer ammoniakalischen Lösung des Kobaltoxyds viel Chlorammonium hinzugefügt, so bewirken Kali- und Natronhydrat keine Fällung.

Kohlensaures Kali und Natron bringen einen rosenrothen Niederschlag einer Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxyd mit Kobaltoxydhydrat hervor, die unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels aber auflöslich in einer Lösung von Chlorammonium ist. Durch Kochen wird der Niederschlag unter Kohlensäure-Entwicklung violett oder blau, wenn das kohlensaure Alkali im Ueberschufs vorhanden ist. Wird die Fällung in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, wenn das Kochen einige Zeit gedauert hat, so wird sie grün.

Eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali erzeugt in neutralen Kobaltlösungen unter Kohlensäure-Entwicklung einen voluminösen rosenrothen Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt dabei röthlich gefärbt, und entfärbt sich erst nach längerer Zeit. Nach langem Stehen verwandelt sich der Niederschlag in eine Anhäufung von kleinen Krystallen von rosenrother Farbe, die aus einer wasserhaltigen Verbindung von neutralem kohlensaurem Kobaltoxyd mit Bicarbonat von Kali bestehen. — Zweifach-kohlensaures Natron fällt aus Kobaltoxydlösungen eine Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxyd mit sehr wenigem Kobaltoxydhydrat.

Kohlensaures Ammoniak erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, der aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist. Die Lösung hat eine rosenrothe Farbe und bräunt sich nicht beim Zutritt der Luft. In einer Lösung, die Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthält, bringt kohlensaures Ammoniak keinen Niederschlag hervor.

Cyankalium bringt in den Kobaltlösungen einen rothbraunen in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Kobaltcyanür hervor. Die Lösung hat eine grasgrüne Farbe, wird aber mit der Zeit blafs bräunlich. Chlorwasserstoffsäure fällt daraus einen weifsröthlichen Niederschlag. Kocht man die Lösung, und fügt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich Kaliumkobaltcyanid und Chlorwasserstoffsäure erzeugt dann keine Fällung. — Schwefelammonium erzeugt ebenfalls in dieser Lösung keinen Niederschlag von Schwefelkobalt; auch nicht nach langem Stehen. — Schmelzt man Kobaltoxyd oder ein Salz desselben mit Cyankalium, so wird nur ein Theil des Oxyds zu Metall reducirt, das man in pulverförmigem Zustand erhält. Dasselbe ist magnetisch. Die Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser enthält Kaliumkobaltcyanid.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Kobaltoxyds nicht. Bei sehr langem Stehen wird

indessen aus der Lösung des schwefelsauren Kobaltoxyds, nicht aber aus der des Chlorkobalts, der gröfste Theil des Kobaltoxyds gefällt. Durch langes und anhaltendes Kochen wird die ganze Menge des Kobaltoxyds gefällt.

Phosphorsaures Natron giebt in neutralen Kobaltoxydlösungen einen blauen Niederschlag. — Schmelzt man Kobaltoxyd oder eine Verbindung desselben mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man eine blaue Masse, die nach dem Erkalten roth wird, und mit Wasser eine rothe Lösung giebt. Die Alkalien so wie Schwefelwasserstoffwasser geben mit dieser Lösung dieselben Reactionen, wie mit anderen Kobaltlösungen.

Oxalsäure erzeugt in den neutralen Kobaltoxydlösungen nach längerem Stehen einen fast weifsen Niederschlag, der in trocknem Zustande einen Stich ins Rosenrothe hat. In Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak ist das oxalsaure Kobaltoxyd löslich, jedoch etwas schwerlöslich. Durch saure, besonders aber durch neutrale oxalsaure Alkalien erfolgt der Niederschlag entweder unvollständig oder gar nicht.

Durch Zusetzen von Weinsteinsäure zu Kobaltoxydlösungen wird die Fällung des Oxyds durch Alkalien (aber nicht durch Schwefelammonium) verhindert.

Kaliumeisencyanür bewirkt einen grünen, Kaliumeisencyanid einen dunkelbraunrothen Niederschlag. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich.

Wird braunes Bleisuperoxyd in eine Kobaltoxydlösung gebracht, so wird nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen, das Kobalt vollständig als Sesquioxyd gefällt.

Die Lösungen der neutralen Kobaltoxydsalze, welche starke Säuren enthalten, werden durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt; nach längerer Zeit erst bildet sich oft eine sehr geringe Menge eines schwarzen Niederschlags von Schwefelkobalt. Durch Zusetzen von essigsaurem Natron indessen wird dann alles Kobalt als Schwefelkobalt gefällt. Enthält die Lösung eine freie starke Säure, so findet auch nach längerer Zeit keine Veränderung statt. Aus einer Lösung von neutralem essigsaurem Kobaltoxyd wird durch Schwefelwasserstoff das Kobalt als Schwefelmetall gefällt; nicht aber, wenn freie Essigsäure hinzugefügt ist.

Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt; dasselbe ist in einem Ueberschufs von Schwefelammonium unlöslich, und setzt sich auch gut daraus ab. Es ist in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und andern nicht oxydirenden Säuren merkwürdiger Weise nicht löslich, wodurch es sich wesentlich von dem durch Schwefelammonium gefällten Schwefeleisen unterschei-

det. Der Luft in feuchtem Zustand ausgesetzt, verändert es seine Farbe nicht. — Wird eine Lösung des höchsten Schwefelkaliums (KS^5) zu einer neutralen Kobaltoxydlösung gesetzt, so erhält man eine dunkelbraune Lösung. Schmelzt man hingegen Kobaltoxyd mit kohlensaurem Natron und einem Ueberschufs von Schwefel, so bleibt nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser alles Schwefelkobalt ungelöst.

Eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali bringt in Kobaltlösungen, nachdem man so viel Essigsäure hinzugesetzt hat, dafs sie sauer geworden sind, einen gelben krystallinischen Niederschlag von salpetrichtsaurem Kobaltsuperoxyd-Kali hervor, der sich in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach längerem Stehen bildet, und unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Die Lösungen der neutralen Salze des Kobaltoxyds röthen das Lackmuspapier. Die in Wasser unlöslichen Salze des Kobaltoxyds sind nicht nur in Säuren löslich, sondern auch meistentheils in einem Ueberschufs von Ammoniak und von kohlensaurem Ammoniak, besonders mit Hülfe von ammoniakalischen Salzen. Durch Glühen werden die meisten Kobaltoxydsalze zersetzt; das schwefelsaure Kobaltoxyd verliert indessen bei Rothglühhitze nur theilweise die Säure und wird dadurch in Wasser unlöslich. Verlieren die Salze beim Erhitzen leicht und vollständig die Säure, wie z. B. die Verbindung des Kobaltoxydhydrats mit kohlensaurem Kobaltoxyd, so wird das Oxyd schon bei 200° in Sesquioxydhydrat von schwarzer Farbe verwandelt. — Das Chlorkobalt ist nicht flüchtig.

Durch das Löthrohr findet man die Gegenwart des Kobalts in einer Verbindung sehr leicht, wenn man dieselbe in Flüssen auflöst. Man erhält in der äufsern und innern Flamme ein blaues Glas (S. 50 S. 51 und S. 52). Gewöhnlich wird durch eine etwas gröfsere Menge von Kobalt das Glas so stark gefärbt, dafs es schwarz erscheint. Man mufs in diesem Falle die geschmolzene Perle platt drücken, um die blaue Farbe zu erkennen. Die Farbe des Kobaltglases erscheint nur beim Tageslicht schön blau; beim Kerzenlicht ist sie mehr schmutzig violett. Durch Flattern wird das Boraxglas nicht unklar. — Enthält die Verbindung neben Kobalt viel Mangan oder Eisen, so wird das Glas in der äufsern Flamme im ersten Falle violett, im letztern Falle grün. Behandelt man darauf das Glas mit der innern Flamme, so verschwindet die Farbe des Mangans, die des Eisens verwandelt sich in grün, und das Glas wird entweder rein blau von Kobalt, oder grünlich blau von Kobalt und Eisen. — Durch Soda werden die Kobaltsalze auf Kohle reducirt, und man erhält nach Abschlämmung der Kohle ein graues magnetisches Pulver von metallischem Kobalt.

Die Auflösungen der Kobaltsalze unterscheiden sich von allen frü-

her beschriebenen Salzen durch den schwarzen Niederschlag, der in ihnen durch Schwefelammonium entsteht, und der in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist.

Kobaltsesquioxyd. Co^2O^3

Es hat eine schwarze Farbe und oft metallischen Glanz. Es entwickelt bei starker Hitze Sauerstoffgas und verwandelt sich dann in reines Oxyd; geschieht das Erkalten aber beim Zutritt der Luft, so zieht das Oxyd während dessen Sauerstoff an und verwandelt sich auf der Oberfläche wieder in Sesquioxyd; beim Erkalten in einer Atmosphäre von Kohlensäure indessen bleibt es Oxyd. Wird das Oxyd beim Zutritt der Luft geglüht, so können sich daher beim Erkalten an der Luft verschiedene Verbindungen oder Mengungen von Oxyd und Sesquioxyd bilden. Diese zeigen dann gegen Reagentien die vereinigten Eigenschaften beider Oxyde.

Das Hydrat des Sesquioxyds ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver. Bei erhöhter Temperatur verliert es das Wasser und entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen es auf, verwandeln es aber nach und nach in Oxyd, während Sauerstoffgas so langsam entwickelt wird, dafs man das Entweichen nicht gut bemerken kann. Chlorwasserstoffsäure löst es zu einer braunen Flüssigkeit auf, aber die Lösung riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Chlor. Beim Erwärmen wird sie unter Chlorentwicklung vollständig in Chlorid verwandelt. Die geringsten Mengen von Sesquioxyd im Kobaltoxyd können nach Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen durch einen Chlorgeruch entdeckt werden. Oxalsäure löst das Sesquioxydhydrat unter Entwicklung von Kohlensäure auf, und es scheidet sich langsam oxalsaures Kobaltoxyd aus. Nur die Essigsäure löst das Sesquioxydhydrat langsam auf, ohne es zu reduciren; die Lösung ist tief dunkelbraun gefärbt. Kalihydrat und kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung dunkelbraunes Sesquioxydhydrat. Durch Ammoniak wird es nicht vollständig gefällt. Kohlensaure Baryterde fällt das Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen.

Wenn man durch die Lösung eines Kobaltoxydsalzes längere Zeit **Chlorgas** hindurchstreichen läfst, oder wenn man darin chlorsaures Kali durch gelindes Erwärmen auflöst, und dann nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so wird die rothe Farbe der Lösung wenig verändert; sie erhält nur einen schwachen Stich ins Bräunliche. **Kali-** und **Natronhydrat**, so wie **kohlensaure Baryterde** erzeugen darin schon bei gewöhnlicher Temperatur einen braunen Niederschlag von Sesquioxydhydrat, **kohlensaures Kali** und **Natron** setzen erst nach längerer Zeit Sesquioxyd ab, **Ammoniak** bildet aber damit eine

rothbräunliche Lösung. Schwefelammonium scheidet aus derselben Schwefelkobalt aus.

Kobaltsäure. $3Co + 5O$.

Wird Kobaltoxyd oder Sesquioxyd oder eine Verbindung derselben beim Zutritt der Luft mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht eine schön blaue Lösung, die beim ferneren Schmelzen braun wird, und es scheidet sich eine krystallisirte Verbindung von Kali mit einer Säure des Kobalts aus, die durch Behandlung mit Wasser vom überschüssigen Kalihydrat und vom gebildeten Kaliumsuperoxyd getrennt werden kann, was unter Sauerstoffentwicklung stattfindet. Die Krystalle sind schwarz, unlöslich in Wasser, werden durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, sind aber in concentrirter unter Chlorentwicklung, und in concentrirten Sauerstoffsäuren unter Sauerstoffentwicklung löslich (Schwarzenberg.) Sie sind vielleicht eine Verbindung von $2CoO^2$ mit CoO, mit Kali und mit Wasser.

XXIII. Nickel. Ni.

Das metallische Nickel hat in geschmolzenem Zustande eine gelblichweifse, sich etwas ins Graue ziehende Farbe; es ist stark metallisch glänzend. In fein zertheiltem Zustande, in welchem man es durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen des oxalsauren Oxyds erhält, ist es grauschwarz. Das Nickel hat eine sehr grofse Härte, ist geschmeidig und strengflüssiger als Gufseisen. Es zeichnet sich vor den meisten Metallen dadurch aus, dafs es magnetisch werden kann, und den angenommenen Magnetismus behält. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch die atmosphärische Luft nicht verändert, beim Glühen an der Luft oxydirt es sich, aber langsam und unvollkommen; das Oxyd kann jedoch ohne Zusatz eines Reductionsmittels wieder zu Metall reducirt werden, wenn man es in Kohlenfeuer stark glüht, weil es durch das sich bildende Kohlenoxydgas leicht reducirt wird. Wenn das metallische Nickel durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas als Pulver dargestellt ist, entzündet es sich oft pyrophorisch beim Zutritt der Luft, besonders wenn bei seiner Reduction eine schwache Hitze angewandt ist. — Das specifische Gewicht des Nickels ist 8,3 bis 8,8.

Das Nickel wird von nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Erhitzen, unter Wasserstoffgasentwicklung langsam aufgelöst. Von verdünnter Salpetersäure wird das Nickel unter Stickstoffoxydgasentwicklung aufgelöst; verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch etwas schwierig, auf. Die Auflösungen des Nickels in Säuren, selbst die in Salpetersäure und

in Königswasser, enthalten Oxyd oder Chlorid, und sind dadurch grün gefärbt. Erhitzt man fein zertheiltes metallisches Nickel in einer Atmosphäre von Chlorgas, so findet eine lebhafte Feuererscheinung statt, und es entsteht Nickelchlorid. Dieses bildet gelbe krystallinische Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen und bei erhöhter Temperatur sublimiren lassen. Im Anfange scheinen sie unlöslich in Wasser zu sein; bleiben sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie grün und lösen sich dann in Wasser auf.

Das Nickel zersetzt bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Nickeloxyd, jedoch ziemlich langsam.

Nickeloxyd. NiO.

Das Nickeloxyd, so wie das Hydrat desselben, ist grün. Das Oxyd löst sich in Säuren auch nach dem Glühen leicht auf, die Auflösung hat eine grüne Farbe. Nur das im Garkupfer bisweilen enthaltene Nickeloxyd ist in Säuren unauflöslich und dabei krystallinisch. Von Wasserstoffgas wird das Nickeloxyd bei erhöhter Temperatur sehr leicht reducirt. Die Salze des Nickeloxyds, wenn sie Krystallwasser enthalten, sind grün; in wasserfreiem Zustand hingegen gewöhnlich gelb. Die Lösungen der Nickeloxydsalze sind grün; freie Chlorwasserstoffsäure ändert die Farbe derselben nicht *).

Wird das kohlensaure Nickeloxydhydrat bis zu 300° erhitzt, so verliert es die Kohlensäure, das Wasser aber nicht vollständig, und es bildet sich eine Verbindung von Nickeloxyd mit Nickelsuperoxyd von schwarzer Farbe. Bei starkem Glühen verliert das Superoxyd Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, das während des Erkaltens nicht wie das Kobaltoxyd Sauerstoff wieder anzieht.

Das frisch gefällte Nickeloxyd wird leicht beim Erhitzen in einer Lösung von Chlorammonium gelöst; auch kohlensaures und borsaures Nickeloxyd lösen sich mit gleicher Leichtigkeit darin auf. Nach starkem Glühen wird aber das Nickeloxyd beim Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium nur sehr wenig, und wenn es bis zum Weifsglühen erhitzt war, gar nicht aufgelöst. Das geglühte Nickeloxyd unterscheidet sich in dieser Hinsicht wesentlich von dem geglühten Kobaltoxyd (S. 261). Werden beide Oxyde aber gemeinschaftlich der Weifsglühhitze ausgesetzt, so wird durch eine Chlorammoniumlösung gemeinschaftlich mit dem Kobaltoxyd auch Nickeloxyd aufgelöst.

Kali- und Natronhydrat bringen einen apfelgrünen Nieder-

*) Wird die verdünnte grüne Lösung eines Nickeloxydsalzes nach und nach zu der verdünnten rosenrothen eines Kobaltoxydsalzes getröpfelt, so verschwindet bei einem gehörigen Verhältnifs beider die Farbe der gemischten Lösung fast ganz, und sie erscheint farblos, oder nur in einem hohen Grade schwach bräunlich.

schlag von Nickeloxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unauflöslich ist und sich an der Luft nicht oxydirt.

Ammoniak erzeugt in geringer Menge einen grünen Niederschlag, der sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels vollständig auflöst; die Lösung hat eine blaue Farbe, jedoch nicht so tief, wie die ammoniakalischen Lösungen des Kupferoxyds. In dieser Lösung erzeugt Kali- oder Natronhydrat einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat. Je mehr indessen die Lösung ammoniakalische Salze enthält, eine desto gröfsere Menge von Alkalihydrat ist erforderlich, um das Nickeloxyd zu fällen. War in der Nickellösung Kobaltoxyd, so zeigt sich dann die Gegenwart desselben durch eine rosenrothe Farbe der über dem Nickeloxyd stehenden Flüssigkeit.

Kohlensaures Kali und Natron bewirken apfelgrüne Niederschläge von kohlensaurem Nickeloxyd mit Nickeloxydhydrat, deren Farbe etwas lichter als die des durch die Hydrate der Alkalien gefällten Niederschlags ist. In Chlorammonium sind dieselben löslich, die Lösung hat eine grüne Farbe; erst durch Zusetzen von Ammoniak wird sie blau.

Zweifach-kohlensaures Kali erzeugt unter Kohlensäure-Entwicklung einen lichten apfelgrünen Niederschlag. Nach langem Stehen verwandelt sich derselbe in dunkelgrüne Krystalle, welche aus neutralem kohlensaurem Nickeloxyd mit Bicarbonat von Kali und Wasser bestehen. Der durch zweifach-kohlensaures Natron bewirkte hellgrüne voluminöse Niederschlag verändert auch nach langem Stehen seine Beschaffenheit nicht.

Kohlensaures Ammoniak bringt einen apfelgrünen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist. Die Lösung hat eine grüne Farbe.

Cyankalium bewirkt einen weifslich grünen, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die Lösung ist etwas gelbbräunlich. Chlorwasserstoffsäure erzeugt in derselben einen grünlich weifsen Niederschlag. Schwefelammonium bringt in derselben auch nach langem Stehen keine Fällung von Schwefelnickel hervor. — Durch Schmelzen der Nickelsalze mit Cyankalium wird nur ein Theil des Nickels zu Metall reducirt, das als magnetisches Pulver sich abscheidet, wenn die geschmolzene Masse, welche Kaliumnickelcyanür enthält, mit Wasser behandelt wird. Bei Anwendung von schwefelsaurem Nickeloxyd bildet sich Rhodankalium, aber es wird nicht die ganze Menge der Schwefelsäure zersetzt.

Phosphorsaures Natron giebt einen weifslich grünen Niederschlag. — Wird Nickeloxyd, schwefelsaures Nickeloxyd oder ein anderes Nickeloxydsalz mit syrupartiger Phosphorsäure stark erhitzt, so erhält man eine Masse, die heifs braun, aber beim Erkalten gelb ist

und sich in Wasser nicht löst. Dasselbe nimmt nur sehr geringe Mengen von Nickeloxyd auf; das Meiste des phosphorsauren Nickeloxyds bleibt als ein sandartiges Pulver ungelöst, das auch durch Säuren nicht gelöst und nur unvollkommen durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird. Wird ein stark kobalthaltiges Nickeloxyd auf gleiche Weise mit Phosphorsäure behandelt, so erhält man eine schmutzig blaue Masse, die nach dem Erkalten schmutzig roth erscheint, aus welcher Wasser phosphorsaures Kobaltoxyd auflöst, während das phosphorsaure Nickeloxyd ungelöst zurückbleibt.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur das Nickeloxyd nicht aus seinen Lösungen. Nach langem Stehen wird aus der Lösung des schwefelsauren Nickeloxyds, nicht aber aus der des Nickelchlorids ein großer Theil des Nickeloxyds abgeschieden. Beim Kochen kann man das Nickeloxyd fast vollständig fällen.

Oxalsäure erzeugt einen fast weißen Niederschlag, der lufttrokken einen Stich ins Grüne hat, und der sich erst allmälig vollständig absetzt. Das Nickel wird aus neutralen Lösungen durch Oxalsäure vollständiger gefällt, als das Kobalt. Durch neutrale oxalsaure Alkalien entsteht keine Fällung, und durch saure wird das Nickel nicht vollständig gefällt. — In Ammoniak ist das oxalsaure Nickeloxyd auflöslich; die ammoniakalische Lösung erhält die charakteristische blaue Farbe erst nach einiger Zeit, etwas schneller, wenn man Chlorammonium hinzufügt. Nach längerer Zeit setzt sich daraus ein weißlicher Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxyd ab. Enthielt das oxalsaure Nickeloxyd eine, wenn auch außerordentlich geringe, Beimengung von Kobaltoxyd, so zeigt sich diese in der ammoniakalischen Lösung der oxalsauren Salze, wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird. Es fällt dadurch zuerst oxalsaures Nickeloxyd und da das oxalsaure Kobaltoxyd weit länger aufgelöst bleibt, so erhält man nach Absonderung des ersteren eine rosenrothe Flüssigkeit selbst bei den kleinsten Mengen von eingemengtem Kobaltoxyd. Das oxalsaure Kobaltoxyd setzt sich erst nach sehr langer Zeit ab.

Braunes Bleisuperoxyd verändert die neutrale Lösung eines Nickeloxydsalzes nicht, auch nicht beim Erhitzen.

Kaliumeisencyanür erzeugt eine weiße Fällung, die einen Stich ins Grüne hat, und in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist. — Kaliuumeisencyanid giebt einen gelbbräunlichen Niederschlag, der auch in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist.

Eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali bringt keine Veränderung in Nickellösungen hervor.

Die Lösungen der neutralen Nickeloxydsalze mit starken Säuren werden durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt; nach längerer Zeit bildet sich oft eine geringe Menge von schwarzem Schwe-

felnickel. Durch Zusetzen von essigsaurem Natron wird indessen dann alles Nickel als Schwefelnickel gefällt. Hat man zu der neutralen Lösung eine freie starke Säure gesetzt, so bildet sich niemals Schwefelnickel. Eine Lösung von essigsaurem Nickeloxyd verhält sich gegen Schwefelwasserstoffwasser wie eine essigsaure Kobaltlösung (S. 264).

Schwefelammonium erzeugt in neutralen oder ammoniakalischen Nickeloxydlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel, der merkwürdiger Weise wie das Schwefelkobalt (S. 264) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und andern nicht oxydirenden Säuren nicht löslich ist. In einem Ueberschufs von Schwefelammonium, wenn dasselbe auch eine nur schwach gelbliche Farbe hat, ist derselbe nicht ganz vollständig unlöslich, und es löst sich um so mehr auf, je mehr Schwefel das Schwefelammonium enthält. Die über dem schwarzen Schwefelnickel stehende Flüssigkeit ist daher dunkelbraun gefärbt. Auch wenn das Schwefelnickel durch Schmelzen von Nickeloxyd oder einer Nickeloxydverbindung mit kohlensaurem Natron und chwefel erhalten ist, so löst sich nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser etwas davon in dem gelösten Schwefelnatrium auf, und ertheilt der Lösung eine dunkle Farbe. — Ist die Nickellösung nicht rein, enthält sie nicht unbedeutende Mengen von Kobaltoxyd oder von anderen Oxyden, die durch Schwefelammonium gefällt werden, so löst sich nichts vom Schwefelnickel in Schwefelammonium auf.

Die Lösungen der neutralen Nickeloxydsalze röthen das Lackmuspapier schwach. Das Nickeloxyd bildet lösliche und unlösliche Salze fast mit denselben Säuren, mit denen die Magnesia, das Zinkoxyd und das Kobaltoxyd lösliche und unlösliche Salze geben. Die unlöslichen Salze sind fast alle in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure löslich. Uebersättigt man eine solche Lösung mit Ammoniak, so erhält man eine blaue Lösung, die indessen oft anfangs weniger blau gefärbt sein kann, als später.

Durch das Löthrohr kann das Nickel in seinen Verbindungen daran erkannt werden, dafs es in der äufsern Flamme dem Borax eine röthliche Farbe mittheilt, deren Intensität beim Erkalten allmälig abnimmt, und die oft ganz verschwindet. Phosphorsalz verhält sich in der äufsern Flamme dem Borax gleich. In dem Boraxglase (nicht aber in der Phosphorsalzperle) wird in der innern Flamme das Oxyd reducirt, und die Perle durch fein zertheiltes metallisches Nickel gefärbt. Bei fortgesetztem Blasen sintert das reducirte Nickel zusammen, ohne zu einem Korne zusammenzuschmelzen, und das Glas wird farblos. Auf Kohle und vorzüglich durch einen Zusatz von Zinn geschieht die Reduction noch schneller, und das reducirte Nickel vereinigt sich mit dem Zinn zu einem Korne. Enthält das Nickeloxyd Kobaltoxyd, so kann dessen Gegenwart nach der Reduction des Nickels durch die blaue Farbe

der Perle erkannt werden. — Durch Soda werden die Salze des Nickels auf Kohle zu einem metallischem Pulver reducirt, das dem Magneten folgt.

Es ist leichter, durch das Löthrohr die Gegenwart kleiner Mengen von Kobaltoxyd im Nickeloxyd, als umgekehrt kleine Mengen von Nickeloxyd im Kobaltoxyd zu finden. — Es geschieht letzteres nach Plattner am besten auf folgende Weise: Das zu untersuchende Kobaltoxyd wird in Boraxglas bis zur Sättigung und völligen Undurchsichtigkeit auf Platindraht aufgelöst; man stöfst die Perle ab, und je nachdem man mehr oder weniger Nickeloxyd im Kobaltoxyd vermuthet, werden noch ein oder zwei dergleichen Perlen bereitet. Diese schmelzt man in einem kleinen auf der Kohle gemachten Grübchen mit einem reinen Goldkörnchen von etwa 50 Milligrammen so lange im Reductionsfeuer, bis man überzeugt ist, dafs alles Nickeloxyd aus dem Glase der vereinigten Perlen zu Metall reducirt ist. Während man das Glas mit der Reductionsflamme behandelt, läfst man das flüssige Goldkorn durch behutsames Drehen der Kohle von einer Stelle des Glases zur andern fliefsen, und sammelt so die reducirten Nickeltheilchen auf. Nach dem Erkalten wird das Goldkorn auf dem Ambos durch den Hammer von der Schlacke befreit. Es hat von einer geringen Beimengung von Nickel eine mehr oder weniger graue Farbe bekommen, und zeigt sich unter dem Hammer etwas härter als reines Gold. Man behandelt es mit Phosphorsalz auf Kohle im Oxydationsfeuer. War das Boraxglas nicht mit Kobaltoxyd übersättigt, so dafs sich von demselben nicht ein Theil reduciren konnte, so erhält man durch Behandlung des Goldkorns mit Phosphorsalz eine Perle, welche nur von Nickeloxyd gefärbt, und daher, so lange sie heifs ist, braunroth, und nach dem Erkalten röthlich gelb erscheint. War hingegen etwas Kobaltoxyd mit reducirt, und daher das Gold noch kobalthaltig, so bekommt man bei der Behandlung des Goldes mit Phosphorsalz, da das Kobalt sich früher oxydirt als das Nickel, entweder nur eine blaue Perle, die von Kobaltoxyd allein gefärbt ist, oder eine grüne Perle, wenn etwas Nickel mit oxydirt wurde. In beiden Fällen trennt man das Glas vom Goldkorne, und behandelt letzteres mit einer anderen Phosphorsalzperle im Oxydationsfeuer so lange, bis das Glas gefärbt erscheint. — Das Goldkorn, wenn es nach der Behandlung mit Phosphorsalz noch nickelhaltig ist, kann mit etwas Blei auf Kohle zusammengeschmolzen und auf Knochenasche abgetrieben werden, wodurch es wieder rein erhalten wird.

Die Nickelverbindungen unterscheiden sich in ihren Lösungen von den Salzen der früher abgehandelten Basen, wie die Kobaltverbindungen (S. 266). Von diesen unterscheiden sie sich durch das Verhalten gegen Ammoniak und salpetrichtsaures Kali.

Nickelsesquioxyd Ni^2O^3.

Dasselbe ist von schwarzer Farbe, giebt beim Glühen Sauerstoffgas ab, und verwandelt sich in Oxyd, das während des Erkaltens Sauerstoff nicht anzieht. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Chlor, von anderen Säuren unter Entwicklung von Sauerstoff gelöst. Auch Essigsäure löst es nach und nach auf, die Lösung enthält indessen nur Oxyd. — Das Hydrat des Sesquioxyds ist ebenfalls schwarz.

Das Sesquioxyd des Nickels und dessen Hydrat werden leichter zu Oxyd reducirt als das Sesquioxyd des Kobalts.

Leitet man durch die Lösung eines Nickeloxydsalzes Chlorgas, oder löst man unter gelindem Erwärmen darin chlorsaures Kali auf und fügt dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so verändert sich die grüne Farbe der Lösung nicht, aber Kali- und Natronhydrat bewirken darin einen schwarzen Niederschlag von Nickelsesquioxydhydrat, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist; schwächere Basen hingegen, wie einfach- und zweifach-kohlensaure Alkalien und kohlensaure Baryterde, bewirken dies nicht und verhalten sich gegen diese Lösung, wie gegen andere Nickeloxydlösungen. Ammoniak bildet unter Stickstoffgas-Entwicklung eine blaue Lösung, die Nickeloxyd enthält.

XXIV. Thallium Tl. *)

Das Thallium ist in metallischem Zustande dem Blei ähnlich. Es hat starken metallischen Glanz, eine weifs bläuliche, dem Aluminium ähnliche Farbe, läuft aber durch Oxydation beim Zutritt der Luft schnell gelblich an. Unter Wasser, das die entstandene Oxydhaut auflöst, behält es seinen natürlichen Glanz und Farbe; es ist weich wie Natrium, leicht dehnbar, läfst sich zu dünnen Platten auswalzen und ist wie Blei auf Papier etwas abfärbend. Sein spec. Gewicht ist 11,86. Es schmilzt bei ungefähr 290°, verflüchtigt sich aber erst bei Weifsglühhitze. Beim Zutritt der Luft geschmolzen, verbrennt es unter einem eigenthümlichen Geruch und mit einem weifslichen Rauch, der mit röthlichen oder violetten Streifen gemengt ist. Es fährt nach dem Erhitzen noch zu rauchen fort. Besonders charakterisirt wird das Thallium dadurch, dafs es, so wie die meisten seiner Verbindungen, besonders die mit Chlor, die nicht leuchtende Gasflamme grün färbt, und dafs es im Spectralapparat eine einzige ausgezeichnete grüne Linie zeigt (S. 38).

*) Wegen der Seltenheit des Materials konnten keine eignen Versuche mit den Verbindungen des Thalliums angestellt werden. Alles hier Angeführte ist aus den Abhandlungen der Entdecker des Thalliums, Crookes und Lamy, entnommen.

Das Thallium zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht ohne Hülfe von Säuren. Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Thallium besonders beim Erwärmen an; die Lösungen enthalten Thalliumoxydul. Chlorwasserstoffsäure, selbst in concentrirtem oder kochendem Zustande, löst es nur äufserst schwierig auf. Chlorgas verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Thallium langsam, bei erhöhter aber heftig und unter Feuererscheinung; es bildet sich Thalliumchlorid und das intermediäre Chlorid.

Aus seinen Lösungen kann das Thallium durch die electrische Säule am negativen Pole metallisch ausgeschieden werden.

Thalliumoxydul TlO.

In festem Zustande ist es weifsgelblich oder schwarzroth, je nachdem es Wasser enthält oder nicht. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung ist farblos, schmeckt und reagirt alkalisch, wie die eines Alkalis, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und hinterläfst nach dem Abdampfen Oxydulhydrat von gelber Farbe, gemengt mit schwarzrothem wasserfreiem Oxydul, das mit Wasser leicht wieder gelbes Hydrat bildet, und bei ungefähr 300° zu einer braungelblichen Flüssigkeit schmelzbar ist. Beim Schmelzen greift es die Glas- und Porcellangefäfse stark an, und nimmt Kieselsäure aus ihnen auf. Das Oxydulhydrat kann krystallisirt erhalten werden. — In Alkohol ist es löslich, jedoch in einem geringeren Grade als Kali- und Natronhydrat.

Die Salze des Thalliumoxyduls sind farblos, wenn sie nicht eine färbende Säure enthalten.

Das in Wasser gelöste Thalliumoxydul kann die in Wasser unlöslichen Metalloxyde auf eine ähnliche Weise wie Kali- und Natronhydrat ausscheiden.

Chlorwasserstoffsäure bringt in der Lösung des Thalliumoxyduls und in den Lösungen seiner Salze einen weifsen, sich zusammenballenden Niederschlag von Thalliumchlorür hervor, das viel Aehnlichkeit mit dem Chlorsilber hat. Das Chlorür ist indessen in Wasser, besonders in warmem, etwas löslich, jedoch in verdünnter Chlorwasserstoffsäure weniger löslich, als in reinem Wasser. Auch in Ammoniak ist es in einem sehr geringen Maafse löslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erwärmen, jedoch etwas schwierig, zersetzt und in schwefelsaures Oxydul verwandelt. Vom Licht wird es nicht verändert. Es schmilzt zu einer durchsichtigen Masse.

Jodkaliumlösung fällt einen hellgelben Niederschlag von Thalliumjodür, das in Wasser und in einem Uebermaafs von Jodkalium etwas löslich ist.

Schwefelsaure Thonerde erzeugt in den concentrirten Lösungen der Thalliumoxydulsalze einen in regulären Octaëdern krystallisir-

ten Absatz von einem schwefelsauren Doppelsalze (Thalliumalaun), wie in den concentrirten Lösungen der Kalisalze (S. 183).

Platinchlorid bringt darin einen hell orangefarbenen Niederschlag von Thalliumplatinchlorid hervor, der noch schwerlöslicher in Wasser ist als Kaliumplatinchlorid (S. 183).

Weinsteinsäure im Uebermaafs zu den neutralen concentrirten Salzen des Thalliumoxyduls hinzugefügt, erzeugt schwerlösliches saures weinsteinsaures Thalliumoxydul.

Cyankalium giebt nur in einer concentrirten Lösung eines neutralen Thalliumoxydulsalzes einen krystallinischen Niederschlag von Cyanthallium, das in Wasser, in Alkohol, so wie in einem Ueberschufs von Cyankalium löslich ist.

Kaliumeisencyanür erzeugt ebenfalls nur in einer concentrirten Lösung eines neutralen Oxydulsalzes eine gelbe krystallinische Fällung.

Eine Lösung von chromsaurem Kali bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Thalliumoxydul hervor.

Schwefelwasserstoffwasser trübt die Lösungen der Thalliumoxydulsalze nicht, wenn dieselben sauer sind; in den neutralen Lösungen wird ein Theil des Oxyduls als grauschwarzes Schwefelthallium gefällt.

Schwefelammonium erzeugt in den neutralen Lösungen einen voluminösen schwarzen Niederschlag von Schwefelthallium, das sich leicht absetzt und in einem Ueberschufs von Schwefelammonium nicht löslich ist. Das Oxydul wird durch Schwefelammonium vollkommen gefällt. Das Schwefelthallium oxydirt sich in feuchtem Zustande leicht an der Luft.

Zink fällt das Thallium metallisch aus seinen Lösungen als glänzende Blättchen. Auch aus dem geschmolzenen Thalliumchlorür wird durch Zink, bei Gegenwart von Wasser, das Thallium metallisch ausgeschieden.

Das Thalliumoxydul bildet wie die Alkalien mit den meisten Säuren auflösliche Salze, namentlich mit der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Phosphorsäure *), der Kohlensäure und den meisten organischen Säuren **).

Durch das Verhalten der Lösungen des Thalliumoxyduls gegen Chlor-

*) Nur in sehr concentrirten, aber nicht in nur etwas verdünnten Lösungen der Thalliumoxydulsalze bringen Phosphorsäure oder phosphorsaures Natron einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Thalliumoxydul hervor.

**) Man kann daher das Thallium erhalten, wenn man den bei der Schwefelsäure-Bereitung in den Schwefelkammern entstehenden Schwefelschlamm mit Wasser auskocht, die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, und das Thallium durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorür fällt.

wasserstoffsäure kann dasselbe von den Alkalien, mit denen es hinsichtlich der Löslichkeit des Oxyduls, und der alkalischen Reaction der Lösung Aehnlichkeit hat, so wie von den alkalischen Erden und allen bisher beschriebenen Metalloxyden unterschieden werden. Von den Alkalien und den alkalischen Erden unterscheidet es sich ferner noch durch das Verhalten gegen Schwefelammonium, so wie gegen metallisches Zink.

Thalliumoxyd TlO^3.

Es ist, wenn es aus der Lösung des intermediären Chlorürs durch Fällung vermittelst eines Alkali erhalten ist *), von brauner Farbe, unlöslich in Wasser, und bläut das Lackmuspapier nicht. Es behält seinen Wassergehalt noch bei 100° und verliert denselben erst bei höherer Temperatur. Mit Schwefelsäure, mit Salpetersäure und mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt es sich und bildet in Wasser lösliche Salze, die hygroskopisch sind, aber sich mehr oder weniger vollständig zersetzen, wenn die Lösung nicht sauer ist. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in Oxydul. Das Chlorid ist noch weniger beständig als das schwefelsaure Salz; es ist weifs, schmilzt sehr leicht, und verwandelt sich unter Entwicklung von Chlor in das intermediäre Chlorür Tl^2Cl^3 **). Es ist leicht in Wasser löslich, das etwas sauer gemacht ist; durch reines Wasser wird es gelb und theilweise zersetzt.

Man erhält das Thalliumoxyd in wasserfreiem Zustand von schwarz violetter Farbe und von krystallinischer Textur, wenn das Metall in Sauerstoffgas verbrannt wird. Bei starker Rothglühhitze entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in geschmolzenes Oxydul. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, verwandelt es sich in Thalliumchlorid.

XXV. Cadmium Cd.

Die Farbe des Cadmiums ist der des Zinns ähnlich; es hat starken metallischen Glanz, ist weich, etwas abfärbend, läfst sich biegen, und bringt dabei ein ähnliches Geräusch wie das Zinn hervor. Das Cadmium ist leichtflüssig, und schmilzt, ehe es rothglüht. Es kocht und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche nicht sehr viel höher ist,

*) Aufser dem Thalliumoxyd bildet sich hierbei Thalliumchlorür, das in vielem Wasser aufgelöst erhalten werden kann.

**) Aufser dem schwerlöslichen Thalliumchlorür und dem löslicheren Thalliumchlorid giebt das Thallium noch eine Chlorverbindung Tl^2Cl^3, der keine Oxydationsstufe entspricht. Sie entsteht durch Auflösung des Thalliums in Königswasser, und Erhitzen der abgedampften Masse bis zum Schmelzen, so wie auch durch Erhitzen des Thalliums in Chlorgas. Sie bildet gelbe Krystallblätter, ist in Wasser schwer löslich; aus der Lösung wird, wie oben bemerkt, durch Alkalien braunes Oxyd gefällt, während sich Thalliumchlorür bildet.

als die des kochenden Quecksilbers. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit einem braunen Rauche von Oxyd, das die Kohle beschlägt. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich beim Zutritt der trocknen Luft nicht; in einer feuchten Atmosphäre verliert es etwas von seinem metallischen Glanze, und in lufthaltigem Wasser bedeckt es sich mit weifsem Oxydhydrat, das mit der Zeit Kohlensäure aufnimmt. Wird es beim Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt es und entwickelt einen braunen Rauch von Cadmiumoxyd. — Das specifische Gewicht des Cadmiums ist 8,6.

Das Cadmium löst sich in nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder selbst in Essigsäure unter Wasserstoffgasentwicklung, besonders beim Erhitzen, jedoch langsam auf. Von Salpetersäure wird es am leichtesten aufgelöst. — Die Auflösungen des Cadmiums in allen Säuren enthalten Cadmiumoxyd.

Das Cadmium zersetzt bei Rothglühhitze das Wasser leicht unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Cadmiumoxyd; jedoch mufs, wegen der Flüchtigkeit des Metalls, dasselbe in Dampfform mit den Wasserdämpfen in Berührung gebracht werden.

Cadmiumoxyd CdO.

Das reine Cadmiumoxyd hat eine braunrothe Farbe, wenigstens ist es in gepulvertem Zustande braunroth; die Nüance der Farbe ist nach der verschiedenen Bereitung des Oxyds verschieden; manchmal ist es hellbraun und manchmal so dunkelbraun, dafs es fast schwarz erscheint. Durch Erhitzen schmilzt es nicht und wird nicht verflüchtigt. Wenn aber das Cadmiumoxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so verflüchtigt es sich beim Erhitzen, weil es dann sehr leicht zu Cadmium reducirt wird. — Das Hydrat des Cadmiumoxyds ist weifs. Es zieht an der Luft Kohlensäure an, zu welcher das Oxyd eine grofse Verwandtschaft hat, verliert beim Erhitzen sein Wasser und bekommt dann die braune Farbe des Oxyds. Man mufs das Hydrat bei ungefähr 300° erhitzen, damit es das Wasser verliert; geschieht das Erhitzen beim Zutritt der Luft, so verwandelt sich das Oxyd in basisch-kohlensaures Cadmiumoxyd, das bei höheren Temperaturen die Kohlensäure mit auffallender Hartnäckigkeit behält. Wenn man das kohlensaure Cadmiumoxyd lange bei 300° erhitzt, so verliert es nur Spuren von Kohlensäure. Man mufs es lange und anhaltend glühen, um es vollständig von aller Kohlensäure zu befreien. Selbst wenn es schon eine tiefbraune oder schwarze Farbe angenommen hat, so kann es noch Kohlensäure enthalten und mit Säuren schwach brausen. Wenn man kohlensaures Cadmiumoxyd plötzlich stark glüht, so erhält man gewöhnlich ein geringes Sublimat von

metallischem Cadmium, das nicht entsteht, wenn das kohlensaure Oxyd erst sehr allmälig und dann stark erhitzt wird.

In Säuren lösen sich das Oxyd und dessen Hydrat leicht auf. Die Salze des Cadmiumoxyds sind weifs, wenn das Oxyd nicht mit einer färbenden Säure verbunden ist. Der Geschmack der Cadmiumsalze ist widerlich metallisch. Das geglühte Oxyd, das Hydrat, das kohlensaure und borsaure Cadmiumoxyd lösen sich leicht beim Erwärmen in einer Lösung von Chlorammonium auf. Aus der Lösung scheidet sich schwerlösliches Ammonium-Cadmiumchlorid ab.

Kali- und Natronhydrat, so wie kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak erzeugen in einer Cadmiumlösung weifse Niederschläge von Cadmiumoxydhydrat und von kohlensaurem Cadmiumoxyd, die in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unauflöslich sind. Gegenwart von ammoniakalischen Salzen kann die Fällung zum Theil verhindern.

Ammoniak bringt in neutralen Lösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der sehr leicht in einem Ueberschufs von Ammoniak löslich ist. Kali- und Natronhydrat, nicht aber kohlensaure Alkalien, erzeugen in dieser Lösung eine Fällung von Cadmiumoxyd. — Verdünnt man die ammoniakalische Cadmiumlösung mit vielem Wasser, so trübt sie sich und das Oxyd scheidet sich besonders beim Erwärmen ab. Bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen entsteht in der ammoniakalischen Lösung durch Verdünnung mit Wasser keine Trübung, auch nicht beim Erhitzen.

Cyankalium bringt einen weifsen Niederschlag von Cyancadmium hervor, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist. Schwefelammonium fällt aus dieser Lösung gelbes Schwefelcadmium. — Durch Schmelzen mit Cyankalium wird das Cadmiumoxyd vollständig zu Metall reducirt, welches sich verflüchtigt, und sich als ein weifser metallischer Spiegel in dem Hals des Kölbchens absetzt, in welchem der Versuch angestellt wird.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Cadmiumoxyd aus seinen Lösungen vollständig.

Phosphorsaures Natron erzeugt einen weifsen Niederschlag. — Wird Cadmiumoxyd oder ein Cadmiumoxydsalz mit syrupartiger Phosphorsäure erhitzt, so erhält man eine farblose, in Wasser vollständig lösliche Masse. In der Lösung wird durch Kalihydrat Cadmiumoxyd gefällt, durch kohlensaures Kali indessen entweder gar keine, oder nur eine theilweise Fällung nach längerem Erhitzen erzeugt; kohlensaures Natron bringt sogleich einen Niederschlag hervor, nicht aber Lösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und Natron.

Oxalsäure trübt sogleich die neutralen Lösungen der Cadmium-

salze. Das oxalsaure Cadmiumoxyd löst sich leicht in reinem Ammoniak auf.

Weinsteinsäure verhindert die Fällung des Cadmiumoxyds aus seinen Lösungen durch Kalihydrat, nicht aber durch kohlensaure Alkalien.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen weifsen Niederschlag, der einen schwachen Stich ins Gelbliche hat und in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. — Kaliumeisencyanid giebt einen gelben in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in neutralen und ammoniakalischen Lösungen sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium hervor. Durch Trocknen wird Schwefelcadmium orange. Wenn eine Cadmiumlösung sehr viel von einer freien starken Säure enthält, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag von Schwefelcadmium nicht eher, als bis Schwefelwasserstoffwasser in starkem Ueberschufs vorhanden ist.

In den Auflösungen der Cadmiumsalze erzeugt Schwefelammonium denselben gelben Niederschlag von Schwefelcadmium; auch werden die durch Alkalien bewirkten Niederschläge leicht durch Schwefelammonium in Schwefelcadmium verwandelt. Wenn indessen Cadmiumoxyd durch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat gefällt ist, so wird die Fällung durch Schwefelammonium orangefarben, und nur nach langem Stehen gelb.

Zink fällt das Cadmium aus seinen Lösungen als glänzende Blättchen.

Die Lösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze röthen das Lackmuspapier. Das Cadmiumoxyd bildet fast mit denselben Säuren lösliche Salze, mit welchen die Magnesia, und ähnliche Oxyde solche bilden. Die in Wasser unlöslichen Salze des Cadmiumoxyds lösen sich in Säuren auf. In dieser Lösung kann das Cadmium sehr leicht durch den gelben Niederschlag des Schwefelcadmiums nachgewiesen werden, der durch Schwefelwasserstoffwasser in derselben gebildet wird.

Durch das Löthrohr wird die Gegenwart des Cadmiums in seinen Verbindungen dadurch erkannt, dafs sie mit Soda gemengt beim Erhitzen in der innern Flamme auf Kohle einen braungelben Beschlag absetzen, der besonders erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann (S. 45). Von dem Beschlage aus erscheint die Kohle bunt angelaufen. — Ist in einem Zinkoxyde eine nur geringe Menge von Cadmium enthalten, so kann die Gegenwart des letzteren erkannt werden, wenn man die Substanz mit etwas Soda nur einige Augenblicke dem Reductionsfeuer aussetzt. Die Kohle beschlägt dann in einiger Entfernung von der Probe hellbraun, was aber erst nach dem Erkalten

erkannt werden kann; oft ist der Beschlag etwas heller als von reinem Cadmiumoxyd. Erst nach längerem Blasen entsteht der weifse Zinkbeschlag; aber auch dann kann der Cadmiumbeschlag erkannt werden, weil er sich in weiterer Entfernung absetzt. — Erhitzt man Cadmiumoxyd allein auf Platinblech in der äufsern Flamme, so verändert es sich nicht; in der innern Flamme aber auf Kohle verschwindet es nach kurzer Zeit und beschlägt die Kohle braun. In Boraxglas werden Cadmiumoxyd und seine Verbindungen in grofser Menge gelöst. In der äufsern Flamme ist das Glas etwas gelblich und klar; beim Erkalten verschwindet aber die Farbe fast gänzlich. Bei einem gröfseren Zusatze kann das Glas milchweis geflattert werden, und bei einem noch gröfseren wird es von selbst emailweifs. Auf Kohle reducirt sich das Cadmiumoxyd im Boraxglase, das Metall verflüchtigt sich, und beschlägt als Oxyd die Kohle mit einem braunen Beschlage. — Von Phosphorsalz werden das Cadmiumoxyd und dessen Verbindungen in grofser Menge zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei einem starken Zusatz in der äufsern Flamme warm gelblich, beim Erkalten aber farblos erscheint, und bei einem noch gröfseren Zusatz beim Erkalten milchweifs wird. In der innern Flamme wird im Phosphorsalze das Cadmiumoxyd nur langsam und unvollständig reducirt. Ein Zusatz von Zinn beschleunigt die Reduction des Cadmiums, das die Kohle als Oxyd braun beschlägt.

Das Cadmiumoxyd kann in seinen Lösungen besonders durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelammonium leicht erkannt, und von den früher abgehandelten Basen unterschieden werden.

XXVI. Blei Pb.

Das Blei hat eine graue Farbe und starken metallischen Glanz; es ist ohne blättrige Structur, auf Papier schwach abfärbend, sehr weich, und bringt beim Biegen kein Geräusch hervor. Das Blei hat ein gröfseres spec. Gewicht als das Silber, nämlich 11,44. Es schmilzt bei einer Temperatur von 325°, und verdampft schon in der Rothglühhitze. Wird Blei auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, so bildet sich auf der Kohle ein gelber Beschlag von Oxyd, der in der Reductionsflamme mit einem azurblauen Scheine verschwindet. In trockner atmosphärischer Luft erhält sich das Metall unverändert; in feuchter erleidet es eine schwache Oxydation, und nimmt eine graue matte Oberfläche an, läuft dabei auch regenbogenfarbig an. In destillirtem Wasser bildet es beim Zutritt der Luft, aber beim Ausschlufs von Kohlensäure, nur Bleioxydhydrat in weifsen Schuppen. Ein kleiner Gehalt des Wassers an fremden Substanzen hindert die Erzeugung des Hydrats; nur salpetersaure Salze müssen in gröfserer Menge zugegen sein, um

die Bildung des Hydrats zu verhindern. Man kann deshalb das metallische Blei als Reagens anwenden, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen. Wenn man nämlich frisch gefeilte Bleispähne in ein Weinglas mit reinem Wasser streut, so entsteht nach kurzer Zeit durch Umrühren ein Wölkchen von Oxydhydrat; ist das Wasser aber unrein, so entsteht gar keine Trübung. — Bei Berührung des metallischen Bleies mit Wasser und gewöhnlicher kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft entsteht zuerst Oxydhydrat, aber dann beginnt eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat sich zu bilden, und sich in feinen weifsen, gleichsam fettglänzenden Schuppen abzusetzen. Läfst man Blei viele Monate oder Jahre in Berührung mit Luft und Wasser, so kann sich in dieser Zeit auch rothes Superoxyd bilden.

Erhitzt man das Blei beim Zutritt der Luft, aber nicht bis zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut, welche aber bei starkem Erhitzen gelbbraun wird.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Blei bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, und selbst, wenn man es damit erhitzt, wird es nur wenig von derselben angegriffen. In Salpetersäure löst sich das Blei vollkommen auf, besonders wenn die Säure nicht zu concentrirt sondern etwas verdünnt und warm angewendet wird; die Auflösung enthält Bleioxyd. Enthält indessen die Salpetersäure Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so wird nur wenig Blei aufgelöst. Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme, und wenn sie concentrirt ist, auf das Blei, und selbst dann nur unbedeutend; sie verwandelt dasselbe in schwefelsaures Bleioxyd, das aus der Auflösung in der concentrirten Säure zum Theil durch Wasser gefällt wird. Durch Chlorgas wird das Blei, wenn es darin erhitzt wird, in Chlorblei verwandelt.

Bei Weifsglühhitze zersetzt das Blei, jedoch nur langsam, das Wasser, unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von Bleioxyd.

Bleisuboxyd $Pb^2 O$.

Erhalten durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 300°, bis sich keine Gasarten (Kohlensäure- und Kohlenoxydgas) mehr entwickeln, ist es ein dunkelschwarzes Pulver, das mit einem harten Körper gerieben keinen Metallglanz zeigt, und aus welchem Quecksilber kein Blei auszieht. Verdünnte und concentrirte Säuren zersetzen es sogleich in Bleioxyd, das sich mit den Säuren verbindet, und in metallisches Blei. Auch selbst Chlorwasserstoffsäure, so wie auch eine Lösung von Kalihydrat zersetzen es auf diese Weise. Beim Erhitzen unter Ausschlufs der Luft verwandelt es sich in Blei und in Bleioxyd. In längerer Zeit oxydirt es sich beim Zutritt der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu Bleioxyd.

Bleioxyd PbO.

Das Bleioxyd hat in reinem Zustande eine gelbe Farbe, oft mit einem Stich ins Röthliche. Erhitzt wird es dunkelroth, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. In der Rothglühhitze schmilzt es leicht, und bildet nach dem Erkalten krystallinische gelbe Schuppen. Während des Schmelzens nimmt das Bleioxyd leicht aus den Schmelzgefäfsen Kieselsäure und Metalloxyde auf, und erstarrt dann nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse ohne krystallinische Structur. Durch Kohle, durch organische Substanzen, so wie durch Wasserstoffgas wird das Bleioxyd beim Erhitzen sehr leicht zu Metall reducirt. Der Luft lange ausgesetzt, zieht es etwas Kohlensäure an, und braust dann mit Säuren. In reinem Wasser ist es nicht unauflöslich; die Lösung bläut das geröthete Lackmuspapier und wird durch Kohlensäure und durch verdünnte Schwefelsäure getrübt; wenn das Wasser selbst sehr kleine Mengen von einem Salze enthält, so ist das Bleioxyd darin unlöslich. Die besten Lösungsmittel des Bleioxyds sind Salpetersäure und Essigsäure. — Das Hydrat des Bleioxyds ist ein weifses Pulver, das sein Wasser bei erhöhter Temperatur leicht verliert; es zieht leicht Kohlensäure aus der Luft an, und es bläut das Lackmuspapier. — Die Salze des Bleioxyds sind meistentheils farblos und haben einen angenehm süfsen zusammenziehenden Geschmack. Sie sind giftig. — Das Bleioxyd wird durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium etwas langsam gelöst; noch langsamer löst es sich in einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak auf. — Auch kohlensaures Bleioxyd wird langsam durch eine Lösung von Chlorammonium beim Erhitzen aufgelöst. Die Lösungen setzen krystallinische Niederschläge ab, die Ammoniak enthalten.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Bleioxydsalze einen weifsen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor, das in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen, vollständig auflöslich ist. Wird die Lösung stark eingedampft, so scheidet sich ein Theil des Bleioxyds in wasserfreiem Zustand in kleinen Schuppen von gelber Farbe aus, die sich beim Erkalten nicht wieder lösen. Gröfser und weit deutlicher krystallisirt erhält man dieselben, wenn man in schmelzendem Kalihydrat fein gepulvertes Bleioxyd auflöst; beim Erkalten scheiden sich glänzende gelbe blättrige Krystalle des Bleioxyds ab, die durch Wasser von dem Kalihydrat, das noch Bleioxyd aufgelöst enthält, getrennt werden können.

Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der gewöhnlich aus einem basischen Bleioxydsalze besteht. und der sich in einem Ueberschusse von Ammoniak nicht wieder auflöst. Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Ammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleich ge-

trübt; erst nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsaures Salz oder Bleioxydhydrat ab. — Durch das Verhalten gegen Ammoniak unterscheiden sich die Lösungen der Bleioxydsalze wesentlich von denen der Salze der alkalischen Erden.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in den Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, das auflöslich in Kalihydrat ist. Es ist auch nicht unlöslich in einem Ueberschufs der Lösung des kohlensauren Alkalis, das schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr aber noch beim Kochen, nicht ganz unbedeutende Mengen des Niederschlags auflöst. Der Niederschlag besteht aus kohlensaurem Bleioxyd mit etwas Bleioxydhydrat.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt unter Entweichung von Kohlensäuregas einen Niederschlag von neutralem kohlensaurem Bleioxyd hervor. Ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst keine Spur des Niederschlags auf. — Durch eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Kali wird das neutrale kohlensaure Bleioxyd nicht zersetzt.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ganz unauflöslich ist. Er ist in Salpetersäure und in Essigsäure unter Brausen löslich. Schwefelammonium verwandelt den Niederschlag sogleich in Schwefelblei. — Schmelzt man Bleioxyd mit Cyankalium, so wird es vollständig zu metallischem Blei reducirt, das man gewöhnlich als eine Kugel erhält. Läfst man dasselbe längere Zeit mit der Lösung in Berührung, so löst sich etwas von dem Blei wieder auf. Auch aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd wird die ganze Menge des Bleis reducirt. Im ersteren Falle bildet sich nur wenig Rhodankalium.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Bleioxydauflösungen wie eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali. Durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels wird keine Spur vom Niederschlage gelöst.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur das Bleioxyd aus seiner Auflösung nicht, wohl aber bei längerem Kochen, und dann vollkommen.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, das in einer Auflösung von Kali und Natronhydrat löslich ist. Auch in Salpetersäure ist dasselbe löslich, doch nicht in Essigsäure. — Das phosphorsaure Bleioxyd läfst sich leicht durch die grofse Krystallisationsfähigkeit in geschmolzenem Zustande erkennen (S. 31). — Schmelzt man Bleioxyd mit syrupartiger Phosphorsäure,

so erhält man eine farblose vollkommen in Wasser lösliche Masse. In der Lösung erkennt man die Gegenwart des Bleioxyds durch die gewöhnlichen Reagentien. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein dicker Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd ab.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Bleioxydauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd, das in einer Auflösung von Kali- und Natronhydrat, so wie in Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure, löslich ist. — Selbst in einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch freie Oxalsäure das Bleioxyd vollständig gefällt, nicht aber durch oxalsaure Salze, oder wenn in der Lösung andere Salze enthalten sind. Von einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak wird das oxalsaure Bleioxyd in sehr grofser Menge aufgelöst.

Verdünnte Schwefelsäure und Lösungen von schwefelsauren Salzen erzeugen in Bleioxydlösungen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, das in Wasser fast unlöslich ist. An diesem Niederschlage erkennt man besonders die Gegenwart von Bleioxyd in Lösungen, da die Schwefelsäure aufser mit dem Bleioxyd nur mit den alkalischen Erden und dem Quecksilberoxydul in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen giebt. Von den schwefelsauren alkalischen Erden unterscheidet sich das schwefelsaure Bleioxyd durch seine Löslichkeit in Lösungen von Kali- und Natronhydrat, und dadurch, dafs es augenblicklich in schwarzes Schwefelblei durch Befeuchtung mit Schwefelammonium verwandelt wird *), vom schwefelsauren Quecksilberoxydul dadurch, dafs es seine weifse Farbe nicht durch Behandlung mit Ammoniak verändert. Das schwefelsaure Bleioxyd löst sich bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, beim Erhitzen in gröfserer Menge in Chlorwasserstoffsäure auf; beim Erkalten setzen sich aus dieser Lösung krystallinische Schuppen von Chlorblei ab. In Salpetersäure ist das schwefelsaure Bleioxyd beim Erhitzen etwas löslich, doch nicht wenn die Säure verdünnt ist. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in vielen Salzlösungen, namentlich in ammoniakalischen Salzen, weit löslicher als in Wasser; besonders in essigsaurem und in weinsteinsaurem Ammoniak **); am wenigsten löslich ist das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure. Von den Lösungen kohlensaurer Alkalien, und selbst von

*) Das schwefelsaure Bleioxyd ist nur in sehr geringer Menge in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen löslich, während die schwefelsauren alkalischen Erden sich vollständig in einer nicht zu geringen Menge von concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen auflösen.

**) In diesen Lösungen kann das Bleioxyd als Schwefelblei durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Schwefelammonium gefällt werden.

denen der zweifach-kohlensauren Alkalien wird das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt und in kohlensaures Bleioxyd verwandelt.

Chlorwasserstoffsäure und Lösungen von Chlormetallen bewirken in nicht zu verdünnten Bleioxydlösungen einen weifsen Niederschlag von Chlorblei. In vielem Wasser ist dasselbe, besonders beim Erhitzen, auflöslich; aus dieser Lösung fällt Ammoniak die ganze Menge des Bleis als basisches Chlorblei. Ebenso wird schon beim Uebergiefsen mit Ammoniak das Chlorblei in basisches Chlorblei verwandelt. — Das Chlorblei ist in einer Lösung von Kali- und Natronhydrat löslich. Es wird auch in rauchender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist das Chlorblei schwerlöslicher als in reinem Wasser. In einer Lösung von essigsaurem Natron, zu welcher noch freie Essigsäure gesetzt ist, ist das Chlorblei in grofser Menge löslich.

Eine Lösung von Jodkalium bewirkt in Bleioxydlösungen einen gelben Niederschlag von Jodblei. Dasselbe ist in Wasser nicht unlöslich, löslich in einem Ueberschufs von Jodkalium, so wie in Kali- und Natronhydrat. Mit Ammoniak übergossen wird es nach und nach weifs und in basisches Jodblei verwandelt.

Eine Auflösung von einfach und von zweifach chromsaurem Kali erzeugt in Bleioxydlösungen einen gelben Niederschlag von neutralem chromsaurem Bleioxyd. Dasselbe ist in verdünnter Salpetersäure schwer löslich, unlöslich in Essigsäure, leichter löslich in Kali- und Natronhydrat; die Lösung hat eine gelbe Farbe. In Ammoniak ist das chromsaure Bleioxyd nicht löslich, nimmt aber durch längere Berührung mit demselben eine orange Farbe an und verwandelt sich in basisch-chromsaures Bleioxyd. — Wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Lösungen von chromsauren Alkalien übergossen, so verwandelt es sich in chromsaures Bleioxyd.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Bleieisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Bleioxydauflösungen keinen Niederschlag; das Bleieisencyanid ist in Wasser auflöslich. — Wird zu einer Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat Kaliumeisencyanid gesetzt, so bildet sich beim Erhitzen Kaliumeisencyanür und braunes Bleisuperoxyd.

Gerbsäurelösung giebt in neutralen Bleioxydauflösungen einen schmutzig gelblichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in neutralen und sauren Bleioxydlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Bei äufserst geringen Mengen von aufgelöstem Bleioxyd entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser eine braune Färbung; aus dieser scheinbar

braunen Lösung setzt sich nach längerem Stehen die geringe Menge des Schwefelbleis als ein schwarzer Niederschlag ab. Enthält eine Lösung eine grofse Menge einer freien Säure, so wird das gelöste Bleioxyd nur dann vollständig als Schwefelblei gefällt, wenn ein starker Ueberschufs von Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Ist aber die Menge der starken Säure aufserordentlich grofs, so können Spuren von Bleioxyd nur dann durch Schwefelwasserstoffwasser endeckt werden, wenn man die starke Säure durch ein Alkali etwas abgestumpft hat; es ist nicht nöthig, die Lösung damit vollkommen zu neutralisiren. Dies ist der Grund, weshalb man durch Schwefelwasserstoffwasser den Bleioxydgehalt in einer käuflichen Schwefelsäure nur zu entdecken vermag, wenn die freie Säure gröfstentheils durch Alkali neutralisirt ist. Auch in einer stark sauren Flüssigkeit kann suspendirtes schwefelsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff nur dann in Schwefelblei verwandelt werden, wenn entweder die Flüssigkeit lange mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Berührung bleibt, oder wenn die freie Säure durch ein Alkali gesättigt wird. — Enthält eine verdünnte Bleioxydlösung Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch nicht zu viel Schwefelwasserstoffwasser ein fast zinnoberrother Niederschlag. Derselbe erzeugt sich am leichtesten, wenn man Schwefelwasserstoffwasser mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dasselbe zu einer verdünnten Bleioxydlösung, aber nicht im Ueberschufs, hinzufügt. Nach längerer Zeit wird der Niederschlag indessen schwarz, und durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser wird er sogleich schwarz. Einen schmutzig rothbraunen Niederschlag, der längere Zeit suspendirt bleibt, erhält man, wenn man zu einer Lösung von Eisenchlorid, welche Chlorblei und freie Chlorwasserstoffsäure enthält, Schwefelwasserstoffwasser setzt. Nach längerem Stehen wird er schwarz und nimmt dann ein geringes Volumen ein.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Bleioxydlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Auch in Lösungen von Kali- und Natronhydrat so wie in Cyankalium ist dasselbe unlöslich. Ist das Schwefelammonium nicht frisch bereitet, und von sehr gelber Farbe, so kann in Bleioxydlösungen ein rothbrauner Niederschlag entstehen, der aber nach längerem Stehen schwarz wird. — Wird ein unlösliches oder schwerlösliches Bleisalz, wie z. B. schwefelsaures Bleioxyd oder Chlorblei mit Schwefelammonium befeuchtet, so wird es sogleich schwarz und in Schwefelblei verwandelt.

Zink fällt das Blei aus seinen Lösungen als metallisch schwarze schwammige Masse und auch in gröfseren glänzenden Blättchen.

Die Bleioxydsalze sind farblos, wenn sie nicht mit einer färbenden Säure verbunden sind. (Das Jodblei ist indessen gelb.)

Die Auflösungen der neutralen Bleioxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Von den häufiger vorkommenden Säuren bilden nur die Salpetersäure und die Essigsäure leicht auflösliche neutrale Salze mit dem Bleioxyd. Die Salze der meisten Säuren mit dem Bleioxyd sind schwer- oder unlöslich. Die meisten der in Wasser unlöslichen Bleioxydsalze lösen sich in Salpetersäure auf. In dieser Auflösung entsteht, wenn sie nicht zu sauer und mit zu vielem Wasser verdünnt ist, durch Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag.

Durch das Löthrohr können die Bleioxydverbindungen daran erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, auf Kohle sehr leicht durch die innere Flamme zu metallischen Bleikörnern, die nicht spröde sind und sich mit dem Hammer ausplatten lassen, reducirt werden, während bei längerem Blasen die Kohle mit einem gelben Anflug beschlagen wird. Warm ist derselbe dunkelcitronengelb, kalt schwefelgelb und in dünnen Lagen bläulich weifs. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle, ohne einen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verflüchtigt er sich mit einem azurblauen Scheine, wodurch er sich vom Beschlage des Wismuthoxyds unterscheidet.

Das reine Bleioxyd reducirt sich auf Kohle in der inneren Flamme unter Brausen zu einem Bleikorn.

In Borax lösen sich das Bleioxyd und dessen Verbindungen auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem klaren gelblichen Glase auf, das während der Abkühlung farblos wird, und bei einem grofsen Zusatz unklar geflattert werden kann. Auf Kohle wird im Boraxglas in der inneren Flamme das Oxyd reducirt. — In Phosphorsalz auf Platindraht verhält sich das Bleioxyd in der äufseren Flamme wie in Borax; es gehört nur eine gröfsere Menge von Oxyd dazu, um ein Glas hervorzubringen, das warm gelblich ist. Auf Kohle wird das Glas in der inneren Flamme graulich und trübe. Bei einem Ueberschufs von Bleioxyd wird die Kohle mit gelbem Oxyde beschlagen. — Von Soda wird das Bleioxyd auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung gelblich und undurchsichtig wird.

Die Bleioxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure von den Auflösungen anderer Oxyde unterschieden werden. Von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und gegen Schwefelammonium und durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre.

Sind geringe Mengen von Bleioxyd in grofsen Mengen von organischen Substanzen enthalten, so ist es, um die Gegenwart des Bleis nachzuweisen, am zweckmäfsigsten, sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, das Ganze, wenn es flüssig oder breiartig ist, zur Trocknifs abzudampfen, und die trockne Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel zu glühen; hierbei mufs man indessen eine zu starke Hitze vermeiden, damit sich nichts vom reducirten Blei verflüchtigen kann. Nach dem Erkalten reibt man die geglühte Masse in einem Mörser von Porcellan oder besser von Achat zum feinen Pulver, befeuchtet dasselbe mit etwas Wasser und reibt noch eine Zeit lang. Es wird darauf mehr Wasser hinzugefügt, und die Kohle sorgfältig abgeschlämmt, es bleibt dann metallisches Blei zurück, das als solches leicht erkannt werden kann.

In Flüssigkeiten, die viel von organischen Substanzen und Spuren von Bleioxyd enthalten, findet man letzteres am sichersten durch Schwefelwasserstoffwasser; doch bleiben die kleinen Mengen von gefälltem Schwefelblei oft lange suspendirt, wenn Gummi, Zucker oder ähnliche organische Stoffe in der Auflösung enthalten sind. Man mufs dann das Ganze in einem verkorkten Glase sehr lange stehen lassen, die Flüssigkeit, nachdem das Schwefelblei sich abgeschieden hat, abgiefsen, den Niederschlag trocknen und durch Soda auf Kohle in der innern Löthrohrflamme reduciren.

Ist die Flüssigkeit dabei sehr dunkel gefärbt, und kann man sich nicht überzeugen, dafs durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei ausgeschieden wird, so ist es zweckmäfsig, das Ganze nach einem Zusatz von kohlensaurem Natron abzudampfen, und so zu verfahren wie oben angegeben ist, ein Verfahren, das auch anzurathen ist, wenn bei wenig gefärbten Flüssigkeiten das Schwefelblei lange suspendirt bleibt. — Es verdient dies Verfahren dem vorgezogen zu werden, in den Flüssigkeiten die organischen Stoffe durch Salpetersäure oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zu zerstören.

Bleisuperoxyd PbO^2.

Dasselbe ist gewöhnlich dunkelbraun und pulverförmig, oder in krystallisirtem Zustande schwarzbraun und stark glänzend. Durch Erhitzen wird es unter Sauerstoffgasentwicklung in Bleioxyd, ohne erst rothes Superoxyd zu bilden, verwandelt. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, verwandelt es sich unter Entwicklung von Chlor in Chlorblei. Die Zersetzung geschieht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch langsam. Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd; eine Auflösung der schweflichten Säure erzeugt damit ebenfalls schwefelsaures Bleioxyd, aber ohne Entwicklung von Sauerstoffgas; bei gewöhnlicher Temperatur

langsam, schneller beim Erhitzen. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, aber mit verdünnter Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. mit Zucker, erhitzt, löst es sich unter Kohlensäure-Entwicklung auf; die Lösung ist farblos und enthält salpetersaures Bleioxyd. In verdünnter Essigsäure ist es unlöslich, aber in concentrirter beim Erwärmen auflöslich. Die Lösung ist farblos. Wenn man zu derselben Wasser hinzufügt, so scheidet sich nach einiger Zeit das Superoxyd aus. — Mit Kalihydrat und sehr wenigem Wasser gekocht, verbindet es sich mit dem Kali zu einem weifsen zerfliefslichen Salze, das sich in einer alkalischen Flüssigkeit auflöst, ohne sich zu zersetzen, mit Wasser aber eine braune Flüssigkeit giebt, die Bleisuperoxyd-Kali enthält, und Bleisuperoxydhydrat fallen läfst. Wird das Superoxyd, mit gepulvertem Schwefel gemengt, erhitzt, so verwandelt es sich unter starker Feuererscheinung in Schwefelblei *). — Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Bleioxyd.

Leitet man durch die Lösung eines Bleioxydsalzes mit einer starken Säure, wie z. B. durch eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, Chlorgas, so wird sie fast gar nicht verändert. Fügt man dann aber eine Base hinzu, z. B. Kali oder Natronhydrat, so scheiden sich zuerst Verbindungen von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd von orangerother Farbe aus, die sich aber bald in reines Superoxyd verwandeln; schnell geschieht dies beim Erhitzen. Auch kohlensaure Alkalien bewirken ähnliche Zersetzungen, so wie auch essigsaures Natron. Wird Chlorgas durch die Lösung eines Bleioxydsalzes mit einer schwachen Säure, wie z. B. durch essigsaures Bleioxyd, geleitet, so bildet sich zwar braunes Superoxyd, besonders beim Erwärmen, aber die ganze Menge des Bleis wird als Superoxyd nur dann ausgeschieden, wenn Alkali oder essigsaures Natron hinzugefügt wird.

Bleisuperoxyd-Oxyd, rothes Bleisuperoxyd, Mennige (gewöhnlich $2PbO + PbO^2$).

Dieses Oxyd ist pulverförmig und hat eine zinnoberrothe Farbe. Bei schwachem Erhitzen färbt es sich schwarz, wird aber beim Erkalten wieder roth; durch stärkeres Erhitzen wird es in Bleioxyd verwandelt, während Sauerstoffgas entweicht. Durch verdünnte Salpetersäure und verdünnte Essigsäure wird das rothe Bleisuperoxyd in braunes Bleisuperoxyd, welches ungelöst bleibt, und in Bleioxyd, welches sich in den Säuren auflöst, zerlegt. In concentrirter Essigsäure löst sich die Mennige bei gelindem Erwärmen auf; aus der farblosen Lösung scheiden sich weifse krystallinische Blättchen aus. In ver-

*) Hierdurch unterscheidet sich das Bleisuperoxyd vom Mangansuperoxyd, welches sich, mit Schwefel gemengt, beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in Schwefelmangan verwandelt.

schlossenen Gefäfsen kann die farblose Lösung ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Mit Wasser vermischt, zersetzt sie sich, jedoch erst nach einiger Zeit; es scheidet sich braunes Superoxyd ab, während Bleioxyd in der Essigsäure aufgelöst bleibt. — Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure bildet die Mennige Chlorblei, während Chlorgas entwickelt wird. Bei der ersten Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Mennige bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn man eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt hat, bildet sich ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd und Chlorblei. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird die Mennige nicht angegriffen.

Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. mit etwas Zucker, behandelt, so löst sie sich unter Kohlensäure-Entwicklung auf; die Lösung ist farblos und enthält salpetersaures Bleioxyd.

Vor dem Löthrohre verhält sich das rothe Superoxyd wie Bleioxyd, da es sich beim Erhitzen in dieses verwandelt.

XXVII. Wismuth Bi.

Das metallische Wismuth hat eine röthlich-silberweifse Farbe und unterscheidet sich durch den Stich ins Röthliche von dem metallischen Antimon, mit welchem es sonst viel Aehnlichkeit hat. Das Wismuth hat starken Glanz und eine stark blättrige Structur. Es ist spröde und läfst sich leicht pulvern. Es schmilzt leichter als Blei, schon bei ungefähr 260°, und kann beim Ausschlufs der Luft, wiewohl erst bei Weifsglühhitze, verflüchtigt werden*). Vor dem Löthrohre auf Kohle geschmolzen, giebt das Wismuth einen gelben Beschlag von Oxyd, welcher in der Reductionsflamme, ohne einen azurblauen Schein zu geben, verschwindet. Das metallische Wismuth erhält sich unverändert nicht nur in trockner, sondern auch in feuchter atmosphärischer Luft. Mit Wasser in Berührung wird es an einigen Stellen sehr langsam in kohlensaures Wismuthoxyd und Wismuthoxydhydrat verwandelt, die übrige Oberfläche des Metalls läuft braunroth und endlich veilchenblau an. Erhitzt man das Wismuth beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut von oxydirtem Wismuth.

*) Wird geschmolzenes Wismuth, welches sehr kleine Mengen fremder Metalle, namentlich aber etwas Schwefel enthält, auf eine kalte Platte ausgegossen, so dringen während des Erstarrens zahlreiche Wismuthkugeln hervor. Diese Kugeln bestehen aus reinem Wismuth, oder enthalten nur sehr kleine Mengen von Silber. Diese Erscheinung findet bei reinem oder nur silberhaltigem Wismuth nicht statt. Die Verbindungen des Wismuths mit anderen Metallen und mit Schwefel erstarren früher als das reine oder etwas silberhaltige Wismuth und drängen, indem sie sich beim Erstarren ausdehnen, das reine noch flüssige Wismuth aus der Masse heraus (Schneider).

Erhitzt man es bis zum Weifsglühen an der Luft, so entzündet es sich und brennt mit schwacher bläulich weifser Flamme, indem sich Oxyd bildet. — Das specifische Gewicht des Wismuths ist 9,79.

Chlorwasserstoffsäure löst das Wismuth beim Erhitzen sehr schwierig und nur in sehr geringer Menge unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Das Schwefelwismuth hingegen wird von concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgelöst. Von Salpetersäure wird das Wismuth schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, die Auflösung enthält Wismuthoxyd. Wenn man gepulvertes Wismuth mit rauchender Salpetersäure behandelt, so ist die Einwirkung so heftig, dafs sich dasselbe bis zum Glühen erhitzt. Die Schwefelsäure wirkt nur in der Hitze und wenn sie concentrirt ist, auf Wismuth; sie verwandelt es, unter Entwicklung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Wismuthoxyd. Leitet man Chlorgas über erhitztes Wismuth, so erhält man Wismuthchlorid, welches bei erhöhter Temperatur flüchtig ist. — Bei Weifsglühhitze kann zwar das metallische Wismuth das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zersetzen, wobei sich Wismuthoxyd bildet, die Zersetzung geschieht aber sehr langsam.

Wismuthoxydul BiO.

Es bildet ein schwarzes krystallinisches Pulver, das sich beim Zutritt der Luft höher oxydirt, und durch Einwirkung von Säuren in metallisches Wismuth und in Wismuthoxyd zerlegt wird. Die dem Oxydul entsprechende Chlorverbindung von schwarzer Farbe wird leicht durch Zusammenschmelzen von Wismuthchlorid mit metallischem Wismuth erhalten; sie zerfällt durch Wasser in basisches Wismuthchlorid, in Chlorwasserstoffsäure und in metallisches Wismuth.

Wismuthoxyd Bi^2O^3.

In reinem Zustande hat das Wismuthoxyd eine gelbliche Farbe; beim Erhitzen färbt es sich dunkler, doch bekommt es nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. Durch den Einflufs des Sonnenlichts wird das Wismuthoxyd nicht grau oder gräulich, wenn es rein ist, wohl aber, wenn es Spuren von Silber enthält. Durch starke Hitze läfst sich das Oxyd zu einem Glase schmelzen, das beim Erkalten gelblich und krystallinisch ist. Es ist nicht flüchtig. Wird Chlorgas über erhitztes Wismuthoxyd geleitet, so wird dasselbe unter Sauerstoffentwicklung in Wismuthchlorid verwandelt, das sich sublimirt. Durch Glühen mit organischen Substanzen oder Kohlenpulver, oder auch in Wasserstoffgas, wird das Wismuthoxyd sehr leicht zu metallischem Wismuth reducirt. Das Hydrat des Wismuthoxyds ist weifs. In Säuren, namentlich in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure, lösen sich das Wismuthoxyd und das Hydrat leicht auf. —

Das Wismuthoxyd zersetzt eine Lösung von Chlorammonium beim Kochen nicht; das ausgewaschene Oxyd hat dabei kein Ammoniak aufgenommen.

Die Wismuthoxydsalze sind meistentheils farblos. Die meisten Salze des Wismuthoxyds werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt, und bilden durch Ausscheidung von basischen Salzen eine milchichte Lösung*). Auch eine saure Lösung des Oxyds wird durch Wasser getrübt; wenn man indessen die salpetersaure Lösung des Wismuthoxyds mit sehr vielem Wasser behandelt, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag vollständig wieder auf. Bei der chlorwasserstoffsauren Lösung ist dies nicht der Fall; es scheidet sich durch Wasser aus derselben basisches Chlorwismuth aus, das in Wasser und in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz unlöslich ist und nur durch eine nicht zu sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst werden kann. In einer Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds in vielem Wasser entsteht daher ein Niederschlag durch geringe Mengen von Chlorwasserstoffsäure so wie auch durch Lösungen von alkalischen und andern Chlormetallen, und das Wismuth kann auf diese Weise vollständig als basisches Chlorwismuth niedergeschlagen werden. Enthält die Lösung zu viel einer freien Säure, so dafs in ihr die Lösungen von Chlormetallen keine Fällung erzeugen, so entsteht eine solche, wenn die Lösung durch ein Alkali der Sättigung nahe gebracht wird, aber noch sauer ist.

Werden zu den milchichten oder den durch Gegenwart von freien Säuren klaren Lösungen des Wismuthoxyds die Hydrate von Kali oder Natron so wie Ammoniak hinzugefügt, so wird in ersteren die Trübung stärker, und in letzteren entsteht ein weifser Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Lösungen von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron so wie kohlensaures Ammoniak bringen in den Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd hervor, das ebenfalls in einem Ueberschufs der Fällungsmittel unauflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt denselben Niederschlag unter Entweichen von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von Cyankalium erzeugt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöst. In Säuren hingegen ist er löslich.

*) Das Wismuthchlorid, welches durch Wasser in basisches Chlorwismuth und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, ist in Alkohol ohne Zersetzung löslich.

Durch Schwefelammonium wird er sogleich in Schwefelwismuth verwandelt. — Durch Schmelzen des Wismuthoxyds und seiner Verbindungen mit Cyankalium wird das Wismuth vollkommen reducirt; das reducirte Metall schmilzt zu einer Kugel zusammen. Auch das Schwefelwismuth wird unter Bildung von Rhodankalium vollständig zu metallischem Wismuth reducirt.

Kohlensaure Baryterde fällt aus den Wismuthoxydlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wismuthoxyd vollständig. Die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und von Chlormetallen hindert die vollständige Ausscheidung des Oxyds durch kohlensaure Baryterde nicht.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd, das leichter in Chlorwasserstoffsäure als in Salpetersäure auflöslich ist. — Erhitzt man Wismuthoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man eine farblose, in Wasser lösliche Masse. In dieser Lösung entsteht eine Trübung erst nach langem Stehen, oder nach dem Kochen. Die Hydrate der Alkalien und die kohlensauren Alkalien verhalten sich gegen diese Lösung, wie gegen andere Wismuthlösungen.

Eine Auflösung von Oxalsäure verursacht sogleich keine Fällung, aber nach einiger Zeit wird dadurch ein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Wismuthoxyd gebildet. In der Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds wird durch Oxalsäure das Oxyd vollständig gefällt. Das oxalsaure Wismuthoxyd ist in Chlorwasserstoffsäure löslich, weniger aber in Salpetersäure.

Durch Weinsteinsäure wird die Fällung in Wismuthoxydlösungen vermittelst Wassers und Alkalien nicht gehindert; durch nachherige Uebersättigung der Flüssigkeit mit den Hydraten der Alkalien, mit Ammoniak und mit den kohlensauren Alkalien wird die Flüssigkeit vollständig klar.

Jodkalium bildet in Wismuthoxydlösungen einen braunen Niederschlag von Jodwismuth, das sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht auflöst.

Chromsaures Kali giebt eine röthlich gelbe Fällung, die in verdünnter Salpetersäure löslich ist, aber durch Alkalihydrate nicht verändert wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen blafsgelben Niederschlag, der sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Gerbsäurelösung bewirkt in Wismuthoxydauflösungen einen gelblichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth; auch in sauren Auflösungen wird dieser Niederschlag hervorgebracht. Wenn nur kleine Mengen von Wismuthoxyd in der Auflösung enthalten sind, so ist der Niederschlag dunkelbraun. — Das Schwefelwismuth, auch das durch Schmelzen von Schwefel und metallischem Wismuth dargestellte, verliert, beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft oder in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas geglüht, allmälig den gröfsten Theil des Schwefels und verwandelt sich in metallisches Wismuth.

Schwefelammonium erzeugt in den milchichten Wismuthlösungen einen schwarzen, bei kleinen Mengen von Wismuth dunkelbraunen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist. Auch das durch Alkalien gefällte Wismuthoxydhydrat wird durch Schwefelammonium leicht in Schwefelwismuth verwandelt.

Durch metallisches Zink wird das Wismuth aus seinen Auflösungen, wenn diese auch durch hinzugesetztes Wasser milchicht geworden sind, metallisch als eine schwarze schlammige Masse niedergeschlagen.

Die Auflösungen der Wismuthoxydsalze, die immer freie Säure enthalten müssen, röthen das Lackmuspapier.

Vor dem Löthrohr können die Wismuthoxydsalze und auch das Schwefelwismuth dadurch leicht erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, sich durch die innere Flamme sehr leicht zu metallischen Wismuthkörnern, die spröde sind und unter dem Hammer zerspringen, reduciren lassen, während die Kohle mit einem ähnlichen Anflug beschlägt, wie dies bei gleicher Behandlung von Bleioxydsalzen geschieht. Der Beschlag ist warm dunkel orangefarben, nach dem Erkalten citronengelb, und in dünnen Lagen bläulich weifs. Sowohl warm als kalt ist derselbe dunkler als der des Bleioxyds. Wird er mit der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er ohne die äufsere Flamme zu färben, wodurch er sich von dem Beschlage des Bleioxyds unterscheidet.

Das Wismuthoxyd wird für sich ohne Zusatz von Soda auf Kohle in der inneren Flamme leicht reducirt.

In Borax auf Platindraht löst es sich leicht zu einem klaren Glase auf, das bei einem nicht zu grofsen Zusatze, so lange es warm ist, gelb, nach der Abkühlung aber farblos erscheint. Bei einem gröfseren Zusatze ist das Glas in der Wärme gelblich roth, während der Abkühlung gelb, und nach völligem Erkalten opalartig. In der inneren Flamme auf Kohle wird das Boraxglas grau und trübe, und fängt an zu kochen, wobei das Oxyd sich reducirt, worauf die Perle völlig klar wird.

Durch einen Zusatz von Zinn wird das Boraxglas erst grau, und wenn alles Wismuthoxyd reducirt ist, klar und farblos.

In Phosphorsalz auf Platindraht wird es in geringer Menge zu einem klaren farblosen Glase gelöst. Durch einen gröfseren Zusatz wird das Glas in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos. Bei einem gewissen Zusatz kann es emailweifs geflattert werden, und bei einem gröfseren Zusatz wird es während der Abkühlung von selbst emailweifs. In der inneren Flamme auf Kohle wird das Phosphorsalz, vorzüglich wenn Zinn hinzugesetzt wird, in der Wärme farblos und klar, aber beim Erkalten schwarzgrau und undurchsichtig.

Die Wismuthoxydsalze können also durch ihr Verhalten gegen Wasser, besonders wenn sie etwas Chlorwasserstoffsäure oder etwas von einer Auflösung eines Chlormetalls enthalten, und durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium leicht erkannt werden. Von Bleioxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kalihydrat, und auch dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihren Auflösungen keinen Niederschlag hervorbringt. Die durch das Löthrohr reducirten Wismuthkugeln unterscheiden sich von den reducirten Bleikugeln durch ihre Sprödigkeit.

Wismuthsäure Bi^2O^5.

Wird dieselbe durch Behandlung von Wismuthoxydhydrat, das in heifser concentrirter Kalilauge suspendirt erhalten wird, mit Chlorgas erhalten, so ist sie, nachdem sie durch verdünnte Salpetersäure vom eingemengten Wismuthoxyd befreit worden, ein rothgelb gefärbtes Pulver. Sie enthält Wasser und neben Wismuthsäure Wismuthoxyd. Bei einer Temperatur, die etwas höher als der Siedepunkt des Wassers ist, verliert sie ihr Wasser und auch einen Theil ihres Sauerstoffs, und bildet Verbindungen von Wismuthoxyd mit Wismuthsäure. Beim Glühen verwandelt sie sich gänzlich in Wismuthoxyd. — Schwefelsäure entwickelt aus ihr Sauerstoffgas und verwandelt sie in schwefelsaures Wismuthoxyd. Von verdünnter Salpetersäure wird sie nicht sehr verändert, wohl aber von starker, die unter Sauerstoffgas-Entwicklung salpetersaures Wismuthoxyd bildet. Von Chlorwasserstoffsäure wird sie unter Chlorentwicklung in Chlorwismuth übergeführt.

Die Wismuthsäure scheint mit dem Wismuthoxyd in mehreren Verhältnissen Verbindungen zu bilden, aus denen durch verdünnte Salpetersäure Wismuthoxyd ausgezogen werden kann, während Wismuthsäure ungelöst bleibt. Diese Verbindungen haben wie die Wismuthsäure die Eigenschaft, durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung Wismuthchlorid zu bilden.

XXVIII. Uran U.

Das Uran in metallischem Zustande ist ein schwarzes Pulver, welches beim Zutritt der Luft bei geringer Erwärmung sich entzündet und mit einer sehr lebhaften Feuererscheinung verbrennt. Es kann aber zu kleinen Kügelchen zusammengeschmolzen werden, die hart aber ritzbar durch Stahl und etwas hämmerbar sind. Die Farbe ist der des Nickels oder Eisens ähnlich. Von Wasser wird das Uran nicht oxydirt. An der Luft läuft das geschmolzene Uran bald gelblich an, bei Rothglühhitze oxydirt es sich unter lebhaftem Erglühen, und überzieht sich mit schwarzem Oxyd. Sein specifisches Gewicht ist 18,4. — Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Mit Chlor vereinigt es sich unter Lichtentwicklung (Péligot).

Uranoxydul UO.

Das Oxydul des Urans ist entweder ein braunes Pulver, wenn es durch Glühen des Oxyd-Oxyduls mit Wasserstoffgas dargestellt ist, oder es bildet kleine schwarze Octaëder, wenn man es durch Glühen von Doppelsalzen von Uranchlorid mit alkalischen Chlormetallen in Wasserstoffgas und Behandlung der Masse mit Wasser erhalten hat. Das Pulver dieser Krystalle ist dunkelroth. — Das Hydrat des Oxyduls ist dunkelbraun.

Das geglühte Oxydul ist in Säuren unlöslich, ausgenommen in Salpetersäure, die es in Oxyd verwandelt, und in concentrirter Schwefelsäure, die es zwar beim Erhitzen nicht löst, wohl aber beim Zusetzen von Wasser. Hierbei wird aber immer ein Theil des Oxyduls in Oxyd verwandelt, und die schwefelsaure Lösung verhält sich gegen Reagentien sehr ähnlich der Lösung, die durch Erhitzen des Oxyd-Oxyduls mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Zusetzen von Wasser erhalten ist, nur dafs letztere Lösung gewöhnlich, mehr Oxyd enthält.

Das Uranchlorür ist in wasserfreiem Zustande dunkelgrün, krystallinisch, schwer flüchtig, sehr zerfliefslich und leicht auflöslich in Wasser. Auch diese Lösung oxydirt sich leicht, und enthält dann neben Oxydul auch Oxyd. Die Lösungen des Uranoxyduls sind grün.

Kalihydrat bewirkt in denselben einen voluminösen dunkelbraunen (fast schwarzbraunen) Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Wenn der dunkle Niederschlag sich gesenkt hat, so setzt sich nach langem Stehen über demselben eine Schicht von gelbem Uranoxyd ab. Diese gelbe Schicht ist natürlich bedeutender bei einer schwefelsauren Lösung des Oxyd-Oxyduls, als bei der des Oxyduls, bei welcher sie aber nie fehlt.

Ammoniak erzeugt einen ähnlichen dunkelbraunen Niederschlag und eine über dem dunklen Niederschlag sich absetzende gelbe Fällung von Uranoxyd. Kocht man den durch Ammoniak erzeugten dunkelbraunen Niederschlag lange und anhaltend mit einer großen Menge von Chlorammoniumlösung, so wird er endlich gelb und in Uranoxyd verwandelt. In der filtrirten Lösung ist etwas Uranoxyd gelöst, weil durch das lange Kochen die Lösung des Chlorammoniums sauer geworden ist. — Wird zu der Uranoxydullösung eine sehr große Menge von Chlorammonium hinzugefügt, so erhält man durch Ammoniak nur einen gelben Niederschlag von dem in der Lösung enthaltenen Uranoxyd.

Lösungen von einfach kohlensaurem Kali oder Natron erzeugen einen grünlichweißen voluminösen Niederschlag, der in einem Ueberschuß des Fällungsmittels schwer löslich ist. Zweifach kohlensaure Alkalien bewirken denselben Niederschlag; welcher aber in einem Ueberschuß des Fällungsmittels etwas löslich ist.

Kohlensaures Ammoniak erzeugt denselben grünlich weißen Niederschlag, derselbe ist in einem Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak leicht löslich.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Oxydul so wie das in der Lösung enthaltene Oxyd.

Oxalsäure bewirkt in den schwefelsauren Oxydul- und Oxyd-Oxydullösungen, wenn sie nicht zu viel freie Schwefelsäure enthalten, einen schweren, weißlich grünen Niederschlag. Bei Anwendung von zweifach-oxalsaurem Kali ist die Fällung weit geringer.

Durch einen Zusatz von Weinsteinsäure wird in den Lösungen des Oxyduls und Oxyd-Oxyduls die Erzeugung eines Niederschlags durch Ammoniak verhindert, die Lösung wird indessen dadurch dunkler und braun gefärbt. Kalihydrat färbt die Lösung dunkelbraun und bringt, so wie auch selbst ein noch größerer Zusatz von Ammoniak, nach einiger Zeit in dieser Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag hervor. Derselbe löst sich in kohlensaurem Ammoniak auf. Die Lösung, welche erst dunkel gefärbt ist, wird an der Luft gelb.

Kaliumeisencyanür erzeugt sogleich einen starken rothbraunen Niederschlag. Kaliumeisencyanid erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, aber nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit.

Uebermangansaures Kali wird durch eine Lösung von Uranoxydul (wie durch Eisenoxydul) sogleich entfärbt.

Schwefelwasserstoffwasser bringt keine Fällung hervor.

Schwefelammonium bewirkt in den Lösungen, welche möglichst neutralisirt sind, einen ähnlichen dunkelbraunen Niederschlag wie Ammoniak. Fügt man zu einer ammoniakalischen Lösung, welche Weinsteinsäure enthält, Schwefelammonium, so wird sie noch brau-

ner gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag entsteht, der sich indessen nach einiger Zeit bildet. Derselbe ist schwarzbraun, kann aber bei einem Ueberschufs von Schwefelammonium und nach längerem Stehen rothbraun oder roth werden. In kohlensaurem Ammoniak ist der schwarzbraune Niederschlag löslich. Er besteht wahrscheinlich aus einem Oxysulfuret.

Wird das geglühte Uranoxydul mit einer Lösung von Chlorammonium längere Zeit hindurch erhitzt, so wird es nicht aufgelöst.

Uranoxyd, Uransäure U^2O^3.

Frisch gefällt hat das Uranoxyd eine gelbe Farbe. Bei einer Temperatur von ungefähr 300° verliert es sein Wasser und wird ziegelroth; durch Glühen wird es zu Oxyd-Oxydul reducirt und ist dann dunkel schwarzgrün; durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verwandelt es sich in Uranoxydul und wird braun. Wenn das Uranoxyd aus seiner Auflösung durch Kali- oder Natronhydrat niedergeschlagen, oder wenn es durch Ammoniak aus einer Auflösung gefällt ist, die viel von diesen Alkalien, oder von alkalischen Erden enthält, so wird der Niederschlag durch Glühen orangeroth und besteht dann aus den feuerbeständigen Basen und Uranoxyd, welches mit diesen chemisch verbunden ist, und sich in dieser Verbindung durch Glühen nicht zu Oxyd-Oxydul reduciren läfst. Die Alkalien und die alkalischen Erden (nicht die Magnesia) können daher durch Ammoniak vom Uranoxyd nicht getrennt werden. — Das Uranoxydhydrat röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich leicht in Säuren auf; beim Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium zersetzt es dasselbe nicht; aber eine sehr kleine Menge von Uranoxyd löst sich dabei auf, wenn die Lösung durch längeres Kochen etwas sauer wird. Die Auflösung des Uranoxyds ist gelb.

Eine Auflösung von Kali- oder Natronhydrat bringt in derselben einen gelben Niederschlag von Uranoxyd-Kali- oder Natron hervor, das in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so, nur besteht der Niederschlag aus Uranoxyd-Ammoniak. Es läfst sich schwer auswaschen. Durch Glühen wird es in Uranoxyd-Oxydul verwandelt.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in Uranoxydauflösungen eine gelbe Fällung von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, das in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslich ist. Nach langer Zeit bildet sich in dieser Auflösung ein gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, das in einem Uebermaafs des Fällungsmittels leicht auflöslich ist. Die Auflösung ist gelb. Aus derselben

scheidet sich auch nach längerer Zeit kein gelber Niederschlag ab. — Wird zu dieser Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat hinzugesetzt, so wird alles Uranoxyd gefällt. Enthält die Auflösung des Uranoxyds in zweifach-kohlensaurem Kali so wenig Oxyd, dafs sie ganz ungefärbt erscheint, so wird dennoch in derselben durch Kalihydratauflösung ein deutlich gelber Niederschlag hervorgebracht, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie zweifach-kohlensaures Kali. Wird die Lösung des Uranoxyds in kohlensaurem Ammoniak erhitzt, so wird das Uranoxyd ausgeschieden.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Uranoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd hervor, das einen Stich ins Gelbliche hat. In Essigsäure ist das phosphorsaure Uranoxyd nicht löslich, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure. — Durch Erhitzen von Uranoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure erhält man eine in Wasser vollständig auflösliche gelbliche Masse. In der Lösung, die eine gelbliche Farbe hat, wird zwar durch Kalihydrat ein gelber Niederschlag hervorgebracht, aber nicht durch Ammoniak und durch kohlensaure Alkalien.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur sogleich das Uranoxyd aus seinen Auflösungen vollständig. Eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd bildet beim Hinzufügen von kohlensaurer Baryterde sogleich einen dicken Schleim.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels nicht ganz vollständig auflöst. — Das Uranoxyd wird durch Schmelzen mit Cyankalium in Oxydul verwandelt, das nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst zurückbleibt. Es enthält noch etwas Kali.

Oxalsäure erzeugt in den neutralen Lösungen des Uranoxyds keine Fällung. Nach langem Stehen setzen sich schwach gelbliche Krystalle von oxalsaurem Uranoxyd ab.

Weinsteinsäure verhindert in Uranoxydlösungen die Fällung durch Alkalien. Durch einen gröfseren Zusatz sowohl von Kalihydrat als auch von Ammoniak entstehen indessen gelbe Niederschläge, und es gehört eine grofse Menge von Weinsteinsäure dazu, um die Entstehung derselben zu verhindern. Phosphorsaures Uranoxyd wird aber auch nach Zusatz von grofsen Mengen von Weinsteinsäure aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt.

Essigsaures Natron erzeugt in Uranoxydlösungen beim Kochen keinen Niederschlag, wenn es in hinreichender Menge hinzugefügt ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydauflösungen sogleich einen rothbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Uranoxydauflösungen.

Gerbsäure bringt in neutralen Uranoxydauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in Uranoxydlösungen keinen Niederschlag; das Oxyd wird durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht zu Oxydul reducirt.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Lösungen der Uranoxydsalze und in sauren Lösungen, nachdem dieselben durch Ammoniak gesättigt sind, einen dunkel braunen Niederschlag; bei einem großen Ueberschuſs von Schwefelammonium kann der Niederschlag braunroth werden. Der Niederschlag enthält nicht Schwefeluran, sondern besteht wesentlich aus Uranoxysulfuret. In einem Uebermaaſs von Schwefelammonium, so wie auch von Chlorammonium ist der Niederschlag nicht löslich, in kohlensaurem Ammoniak indessen vollständig löslich. In einer ammoniakalischen Lösung von Uranoxyd, die Weinsteinsäure enthält, entsteht durch Schwefelammonium nicht sogleich ein Niederschlag, die Lösung färbt sich nur braun; nach längerer Zeit entsteht indessen ein brauner Niederschlag, der aber durch sehr langes Stehen roth werden kann.

Metallisches Zink fällt das Uranoxyd aus seinen neutralen Auflösungen nicht, oder erst nach sehr langer Zeit als Uranoxyd; in einer sauren Lösung des Uranoxyds in Chlorwasserstoffsäure wird durch Zink das Oxyd zu Oxydul reducirt; die Lösung wird dadurch grün.

Die Auflösungen der neutralen Uranoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Uranoxyds lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure auf. In einigen von ihnen, wie z. B. im phosphorsauren Uranoxyd ist die mit dem Uranoxyd verbundene Säure oft schwer zu entdecken. Es ist am zweckmäſsigsten, die unlösliche Verbindung mit Cyankalium zu schmelzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln, zu dem etwas Chlorammonium hinzugefügt ist. In der vom gebildeten Uranoxydul abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Phosphorsäure.

Vor dem Löthrohr lassen sich das Uranoxyd und die Salze desselben dadurch erkennen, daſs sie in Phosphorsalz auf Platindraht in der äuſseren Flamme zu einem klaren gelben Glase auflöslich sind, das beim Erkalten gelbgrün wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas grün, und beim Erkalten noch reiner grün, wodurch sich das Uran vom Eisen unterscheidet. In Borax auf Platindraht aufgelöst, ist die Farbe der Perle in der äuſseren Flamme deutlich gelb; bei starker

Sättigung kann das Glas emailgelb geflattert werden, was bei dem Boraxglase des Eisenoxyds nicht der Fall ist. In der inneren Flamme wird die Farbe grün, wie bei der Auflösung des Eisenoxyds in Borax; das gesättigte Glas kann schwarz geflattert werden, wird aber nicht emailartig. Durch Soda auf Kohle wird das Uranoxyd nicht aufgelöst, auch nicht reducirt, wodurch es sich vom Eisenoxyd unterscheidet.

Durch die gelbe Farbe der Niederschläge, welche in Uranoxydauflösungen durch reine und kohlensaure Alkalien hervorgebracht werden und durch die Auflöslichkeit derselben in letzteren, so wie durch die Löslichkeit des durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlags in kohlensaurem Ammoniak zeichnet sich das Uranoxyd so aus, dafs es mit keiner Base, von welcher im Vorhergehenden die Rede war, verwechselt werden kann.

Die Verbindung von Uranoxyd und Oxydul $UO + U^2O^3$ entsteht durch Glühen des Oxyds. Sie hat eine dunkel schwarzgrüneFarbe, bei sehr feiner Zertheilung ist sie etwas heller. Von verdünnten Säuren wird das Uranoxyd-Oxydul bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Salpetersäure löst es leicht auf, die Auflösung enthält aber Uranoxyd. Concentrirte Schwefelsäure, die mit sehr wenig Wasser verdünnt ist, löst es in der Wärme auf und bildet damit eine grüne Flüssigkeit. Auch durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure löst es sich, indessen bleibt ein braunes Pulver zurück, das mehr Oxydul enthält, als das Oxydoxydul, und es löst sich daher vorzüglich Oxyd auf.

Die Auflösung des Uranoxydoxyduls in Schwefelsäure verhält sich gegen Reagentien fast eben so, wie die des Oxyduls in Schwefelsäure, in welcher immer Oxyd enthalten ist; die Menge des Oxyds in ersterer Lösung ist indessen gewöhnlich gröfser.

Man erkennt einen Gehalt von Uranoxydul in einer Lösung von Uranoxyd schon an der mehr grün-gelblichen Farbe, besser aber noch durch übermangansaures Kali.

XXIX. Kupfer Cu.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnet rothe Farbe und starken metallischen Glanz. Auch das fein zertheilte Kupfer, wie man es z. B. durch Reduction des Kupferoxyds vermittelst Wasserstoffgas erhält, zeigt einen starken metallischen Glanz, wenn man es mit einem harten Körper drückt oder reibt. Das Kupfer ist sehr geschmeidig, und hat eine gröfsere Härte als Silber; sein spec. Gewicht ist 8,93 — 8,95. Es schmilzt erst bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Gold. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kupfer durch trockne atmosphärische Luft nicht verändert; nur da, wo das Kupfer Wasser und Luft berührt, bildet sich grünes kohlensaures Kupferoxydhydrat. Wenn man

Kupfer mit einer Säure, selbst mit einer sehr schwachen, befeuchtet, so oxydirt es sich bei Berührung mit der Luft bald. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Kupfer und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten bald ablöst. Eine Flamme wird durch hineingehaltenes Kupfer grün gefärbt.

Das reine metallische Kupfer ist beim völligen Ausschlufs der Luft, auch beim Erhitzen, so wenig in Chlorwasserstoffsäure löslich, dafs man es selbst bei quantitativen Untersuchungen für unlöslich halten kann. Durch längeres Kochen entwickeln sich äufserst geringe Spuren von Wasserstoffgas. Eine um etwas gröfsere, aber jedenfalls höchst unbedeutende Menge von Wasserstoffgas entbindet sich, wenn Kupfer in Gemeinschaft mit metallischem Platin beim Ausschlufs der Luft mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wird. Eben so wenig wird metallisches Kupfer durch Chlorwasserstoffgas beim Erhitzen beim völligen Ausschlufs von Luft und von Feuchtigkeit angegriffen.

Beim Zutritt der Luft wird etwas Kupfer von Chlorwasserstoffsäure gelöst; die Lösung enthält Kupferchlorür. Concentrirte Jodwasserstoffsäure löst auch beim Ausschlufs der Luft beim Erhitzen das Kupfer lebhaft unter Wasserstoffentwicklung auf, das angezündet mit schön smaragdgrüner Flamme brennt; beim Erkalten setzt sich krystallisirtes weifses Kupferjodür aus der sauren Lösung ab; bei Verdünnung mit Wasser scheidet sich noch mehr davon aus. Verdünnte Jodwasserstoffsäure ist ohne Wirkung auf metallisches Kupfer. Selbst eine Lösung von Jodkalium löst beim Erhitzen metallisches Kupfer auf, und läfst, mit Wasser vermischt, weifses Kupferjodür fallen. — Sehr verdünnte Schwefelsäure löst beim Ausschlufs der Luft, auch beim Erhitzen, das Kupfer nicht auf; concentrirte aber bildet beim Erhitzen unter Entwicklung von schweflichter Säure schwefelsaures Kupferoxyd. — Salpetersäure, selbst verdünnte, löst unter Stickstoffoxydentwicklung das Kupfer auf; die Lösung enthält salpetersaures Kupferoxyd. — Durch längeres Schmelzen mit syrupartiger Phosphorsäure wird fein zertheiltes Kupfer aufgelöst, doch langsam und schwierig.

Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sich das Kupfer in eine Mengung von Kupferchlorid und von Kupferchlorür, welches letztere sich nur sehr langsam durch überschüssiges Chlorgas in Chlorid verwandelt.

Bei Weifsglühhitze zersetzt das Kupfer zwar unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kupferoxyd das Wasser, die Zersetzung geschieht indessen sehr langsam.

Kupferquadrantoxyd Cu^4O.

Dasselbe ist von grüner Farbe und oxydirt sich in frisch bereitetem Zustande äufserst leicht an der Luft zu Kupferoxydul und zu Kupfer-

oxyd. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt es in 1 Atom schwefelsaures Kupferoxyd und in 3 Atome metallisches Kupfer. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es in den ersten Augenblicken Kupferquadrantchlorid, das aber schnell in metallisches Kupfer und in Kupferchlorür zerfällt, welches sich in der Säure auflöst. Mit Schwefelwasserstoff erzeugt es Kupferquadrantsulfuret von schwarzer Farbe, das sich bei einem Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs unter Wasserstoff-Entwicklung in eine höhere Schwefelungsstufe des Kupfers verwandelt. Durch Cyanwasserstoffsäure wird es in Kupferquadrantcyanid von schwarzer Farbe verwandelt, das sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen in verdünnter Salpetersäure löst. In Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak ist das Kupferquadrantoxyd nicht löslich.

Kupferoxydul Cu^2O.

Sowohl das in der Natur vorkommende, als auch das künstlich dargestellte Kupferoxydul ist von rother Farbe, ähnlich der des fein zertheilten metallischen Kupfers. Es nimmt beim Drücken oder Reiben mit einem harten Körper keinen metallischen Glanz an. In trockner Luft verändert es sich nicht, aber das durch ein Alkali aus dem Kupferchlorür ausgeschiedene Oxydul von gelber Farbe oxydirt sich in feuchtem Zustand leicht beim Zutritt der Luft. An der Luft schwach geglüht verwandelt es sich in Oxyd.

Wird das Kupferoxydul mit Chlorwasserstoffsäure betröpfelt, so wird es sogleich weifs, und in in Wasser unlösliches Kupferchlorür verwandelt. Mehr Chlorwasserstoffsäure löst das Kupferchlorür auf. Die Lösung hat gewöhnlich eine bräunliche oder braune Farbe, welche indessen nur von einer sehr kleinen Menge Kupferchlorid herrührt; ist die Auflösung des Chlorürs ganz frei davon, so ist sie farblos. Sie verwandelt sich beim Zutritt der Luft nach und nach in eine Auflösung von Kupferchlorid, und färbt sich endlich grün oder bei gröfserer Verdünnung blau. Aus der Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure, wenn sie nicht eine zu grofse Menge davon enthält, wird durch Wasser das Chlorür als weifses Pulver gefällt.

Ebenso wie von Chlorwasserstoffsäure wird das Kupferchlorür auch von alkalischen Chlormetallen und den Chlorverbindungen der alkalischen Erden, wie von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium u. s. w. gelöst. Diese Lösungen lassen das Lackmuspapier unverändert.*) Auch aus diesen Lösungen wird durch Wasser das Kupferchlorür gefällt, wenn man dasselbe nicht in einer zu grofsen Menge von Chlormetall aufgelöst hat. — Das Kupferchlorür wird beim Erhit-

*) Man erhält dieselben leicht, wenn man Kupferoxyd mit einer Mengung von Chlorammonium und Chlornatrium glüht.

zen mit concentrirter Schwefelsäure schwierig aber vollständig in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt. Verdünnte Salpetersäure löst es unter Stickstoffoxydentwicklung auf. Die Lösung enthält Kupferchlorid und salpetersaures Kupferoxyd.

Nicht oxydirende Sauerstoffsäuren, besonders verdünnte Schwefelsäure, zersetzen das Kupferoxydul in Kupferoxyd, das sich in der angewandten Säure leicht löst, und in metallisches Kupfer, das sich ausscheidet *); schwache Säuren indessen, wie z. B. Essigsäure, bewirken diese Zersetzung sehr langsam. Nur eine Lösung von schweflichter Säure kann das Kupferoxydul lösen; die Lösung ist farblos, und bleibt auch bei Uebersättigung mit Ammoniak farblos; an der Luft aber wird sie dann blau. — Salpetersäure oxydirt das Oxydul unter Entbindung von Stickstoffoxyd und löst es auf.

Wegen der Zersetzbarkeit des Kupferoxyduls durch die meisten Sauerstoffsäuren kennen wir nur die schweflichtsauren und unterschweflichtsauren Doppelsalze desselben. Fügt man zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes schweflichte Säure, so bleibt nach längerem Erhitzen und bei einem grofsen Ueberschufs von schweflichter Säure die Lösung blau oder bläulich. Ist die Säure des Salzes eine schwache, wie z. B. Essigsäure, so scheidet sich ein rothes krystallinisches Salz ab, das aus schweflichtsaurem Kupferoxydul und schweflichtsaurem Kupferoxyd besteht, welches letztere in dieser Verbindung durch schweflichte Säure nicht mehr reducirt werden kann. Fügt man aber zu der Kupferoxydlösung Alkali, sei es Kalihydrat oder Ammoniak, und dann schweflichte Säure im Uebermaafs **), so bildet sich bei gelindem Erhitzen eine farblose Lösung, die eine Doppelverbindung von schweflichtsaurem Kupferoxydul mit schweflichtsaurem Alkali enthält. Hat man nicht genug des Alkalis hinzugefügt, so scheidet sich mehr oder weniger von der erwähnten rothen Doppelverbindung des Oxyduls mit dem Oxyd ab.

Die Lösungen der Kupferoxydulsalze, so wie auch die ammoniakalischen Lösungen derselben haben das Eigenthümliche, dafs sie Kohlenoxydgas in bedeutender Menge absorbiren, wenn dasselbe hindurchgeleitet wird. Die mit Kohlenoxydgas gesättigte Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dafs dadurch Kupferchlorür gefällt wird, wie dies vor der Absorption des Gases geschehen würde (Leblanc). Durch Erhitzen der Flüssigkeit wird das Kohlenoxydgas aus derselben ausgetrieben.

*) Das zurückbleibende fein zertheilte Kupfer unterscheidet sich im äufsern Ansehen fast gar nicht von dem angewandten Oxydul. Wird es indessen mit Chlorwasserstoffsäure betröpfelt, so wird es dadurch nicht verändert.

**) Durch diesen Ueberschufs der schweflichten Säure wird die Kupferoxydulverbindung nicht zersetzt.

Kali- oder Natronhydrat fällen aus den Lösungen der Kupferoxydulsalze (der Doppelsalze des schweflichtsauren Kupferoxyduls mit schweflichtsaurem Alkali) so wie aus der Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure oder in Chlormetallen einen gelben Niederschlag von Kupferoxydul das nur Spuren von Wasser enthält *) und das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist. An der Luft wird es durch Oxydation nach und nach schwarzbraun. — Enthält die Lösung des Kupferchlorürs sehr viel eines alkalischen Chlormetalls oder die des schweflichtsauren Kupferoxyduls zu viel schweflichtsaures Alkali, so entsteht durch Alkalihydrat der Niederschlag erst nach längerer Zeit aber sogleich beim Kochen.

Ammoniak so wie kohlensaures Ammoniak im Ueberschufs zu den Lösungen der Kupferoxydulsalze gesetzt bildet mit denselben beim völligen Ausschlufs der Luft eine farblose Lösung, die sich bei Berührung mit der Luft schon in den ersten Augenblicken durch Oxydation von der Oberfläche aus blau färbt. In der farblosen Lösung entsteht durch Kalihydrat ein gelber Niederschlag von Kupferoxydul; andrerseits löst sich die durch Alkali erzeugte Fällung von Kupferoxydul in Ammoniak auf **).

Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron erzeugen einen ähnlichen gelben Niederschlag wie die Hydrate der Alkalien, derselbe enthält keine Kohlensäure.

Phosphorsaures Natron giebt wie kohlensaures Alkali einen gelben Niederschlag. — Wird Kupferoxydul mit syrupartiger Phosphorsäure erhitzt, so wird in der Säure Kupferoxyd gelöst, während sich metallisches Kupfer ausscheidet, das bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibt. Durch lange anhaltendes Erhitzen wird auch dies aufgelöst.

Kohlensaure Baryterde fällt das Kupferoxydul aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Jodkalium bringt einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür hervor. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist nur braun oder bräunlich gefärbt, wenn in dem Kupferchlorür etwas Chlorid enthalten war.

Cyankalium giebt eine weifse Fällung von Kupfercyanür, das leicht in einem Ueberschufs von Cyankalium löslich ist, in welcher Lösung durch Schwefelammonium kein Schwefelkupfer erzeugt wird.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium sogleich entfärbt.

*) Fügt man eine geringe Menge von Alkali zu der chlorwasserstoffsauren Lösung des Kupferchlorürs, so entsteht durch Sättigung der freien Säure ein weifser Niederschlag von Kupferchlorür, das durch mehr Alkali gelb wird.

**) Das Kupferoxydul ist in Ammoniak nicht so leicht löslich als das Oxyd.

Kaliumeisencyanür bewirkt einen charakteristischen rosafarbenen Niederschlag, der durch längere Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure weifs wird.

Kaliumeisencyanid bringt sogleich einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelkupfer, aus welchem nach dem Trocknen beim Erhitzen unter Ausschlufs der Luft kein Schwefel verflüchtigt wird.

Schwefelammonium erzeugt in den neutralen Kupferoxydullösungen denselben Niederschlag von Schwefelkupfer; derselbe ist in einem Uebermaafs von Schwefelammonium unlöslich.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Kupferoxydul wie das Kupferoxyd (siehe weiter unten) nur mit dem Unterschiede, dafs es in Borax oder in Phosphorsalz aufgelöst diesen Flüssen schon in der äufsern Flamme eine leberbraune Farbe mittheilt, was bei Anwendung des Kupferoxyds erst durch die innere Flamme bewirkt wird.

Kupferoxyd CuO.

Das Kupferoxyd ist pulverförmig und von schwarzer Farbe. Es kann nur eine mäfsige Rothglühhitze, ohne zersetzt zu werden, ertragen; bei einer starken verliert es Sauerstoff, und vermehrt man dieselbe bis zum Schmelzen des Oxyds, so ist es fast vollständig in Oxydul verwandelt, das sich auf der Oberfläche während des Erkaltens zum Theil wieder oxydirt. Durch Erhitzen mit Kohle oder mit organischen Körpern, so wie mit Wasserstoffgas wird es leicht zu metallischem Kupfer reducirt. Das Kupferoxyd löst sich auch nach dem Glühen leicht in Säuren auf. Die Lösungen der Kupferoxydsalze haben meistentheils eine blaue Farbe; die des Kupferchlorids ist smaragdgrün, wird indessen bei Verdünnung mit Wasser blau. Das Hydrat des Kupferoxyds ist blau; es verliert schon beim Trocknen und bei der Temperatur des kochenden Wassers den gröfsten Theil seines Wassergehalts und wird schwarz, aber es behält eine, wenn auch geringe Menge von Wasser, 2 bis 3 Proc., mit Hartnäckigkeit selbst bei einer Temperatur von 300°, und erst beim Glühen wird es wasserfrei.

Die Salze des Kupferoxyds sind, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, blau oder grün; in wasserfreiem Zustand hingegen weifs, einige wie das Kupferchlorid braun.

Das Kupferoxyd, auch wenn es aus einer kochenden Lösung gefällt ist, löst sich beim Erhitzen in einer Chlorammoniumlösung leicht auf. Wenn Spuren von Eisenoxyd vorhanden waren, so bleiben diese ungelöst. Eben so verhalten sich kohlensaures und borsaures, wie auch geglühtes Kupferoxyd, nur geschieht die Auflösung langsamer.

Wird Kupferoxyd, oder ein Kupferoxydsalz (schwefelsaures oder

salpetersaures Kupferoxyd) mit Chlorammonium geglüht, so wird Kupferchlorür gebildet, das gewöhnlich durch geringe Mengen von Kupferchlorid eine braune Farbe hat.

Die Lösungen der Kupferoxydsalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt: Eine Auflösung von Kali- oder Natronhydrat bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, das sich in Ammoniak vollständig löst. Es wird durch Kochen mit überschüssigem Kali schwarz oder braunschwarz, indem es dadurch den gröfsten Theil des Wassers, aber nicht alles, verliert und dann in Ammoniak nicht löslich ist. Es setzt sich leicht ab. Kocht man eine Kupferoxydauflösung mit weniger Kali, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen hellbläulichen oder grünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze. Eine kleine Menge von Kupferoxyd wird von einer aufserordentlich grofsen Menge von concentrirter Kalilösung zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch Kochen das Kupferoxyd erst nach Verdünnung mit Wasser gefällt werden kann; auch wenn man die blaue Lösung sehr lange (mehrere Wochen) der Luft aussetzt, so findet eine allmälige aber gänzliche Fällung des Kupfers als schwarzes Oxyd statt.

Ammoniak, in geringer Menge zu den Kupferoxydauflösungen gesetzt, bewirkt einen grünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, das aber sehr leicht durch ein Uebermaafs von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Ist die Kupferoxydlösung sauer, so entsteht durch Ammoniak nicht zuerst ein Niederschlag, sondern gleich eine blaue Lösung. Die blaue Farbe dieser Flüssigkeit hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung von Nickeloxyd in Ammoniak (S. 269), nur ist sie, selbst bei geringeren Mengen von Kupferoxyd, weit dunkler. Selbst wenn eine Kupferoxydauflösung so verdünnt ist, dafs sie farblos erscheint, so wird sie durch einen Ueberschufs von Ammoniak deutlich bläulich gefärbt *). In einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird durch Zusatz einer Auflösung von Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur sogleich keine Fällung verursacht, sondern erst nach einiger Zeit entsteht dadurch, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt ist, ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Kocht man indessen die ammoniakalische Kupferoxydauflösung mit einer Auflösung von Kalihydrat, so bildet sich ein schwerer, schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd. Wenn dieser sich vollständig gesetzt hat, so ist die Flüssigkeit, die vorher tief blau erschien, farblos.

*) Alle in Wasser unlöslichen Kupferoxydsalze, so wie auch andere unlösliche Kupferverbindungen (Schwefelkupfer und sehr wenige andere ausgenommen) sind in einem Ueberschufs von Ammoniak auflöslich; die Lösung hat eine tief blaue Farbe.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt bei gewöhnlicher Temperatur in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag von einer Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat hervor. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag dichter und von grüner Farbe. Wird nach dem Vermischen der Kupferoxydlösung mit kohlensaurem Alkali das Ganze bis zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich viel Kohlensäuregas, und der voluminöse blaue Niederschlag verwandelt sich in einen dichten von schwarzer Farbe, der aber in Ammoniak löslich ist. Er besteht aus kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so enthält der Niederschlag auch nach dem vollständigen Auswaschen eine bedeutende Menge von Schwefelsäure.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt einen voluminösen blauen Niederschlag, der durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels zu einer hellbläulichen Flüssigkeit aufgelöst wird. Wendet man keinen Ueberschufs des Fällungsmittels an, so löst sich nichts vom Kupferoxyd auf. Der Niederschlag wird durch Auswaschen dichter und grün, und hat dieselbe Zusammensetzung wie der durch einfach-kohlensaure Alkalien erzeugte.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in geringer Menge einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, das durch eine gröfsere Menge des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Flüssigkeit ist dann eben so blau wie eine Kupferoxydauflösung, zu welcher man reines Ammoniak gesetzt hat. — Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt hierin beim Kochen ebenfalls einen schwarzen, schweren Niederschlag von Kupferoxyd.

Eine Lösung von Jodkalium bewirkt in Kupferoxydlösungen einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür, dessen Farbe erst richtig erkannt werden kann, nachdem die durch freies Jod braun gefärbte Flüssigkeit davon abgegossen, und der Niederschlag ausgewaschen ist. Fügt man zur Kupferoxydlösung schweflichte Säure und dann Jodkalium, so ist der Niederschlag rein weifs, und die überstehende Flüssigkeit farblos. Das Kupferjodür ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, so wie auch in Ammoniak, löslich; die ammoniakalische Lösung ist farblos, wenn das Jodür rein ist, wird aber an der Luft blau. In Chlorwasserstoffsäure ist es schwer beim Erhitzen löslich; beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung Kupferjodür aus, mehr davon durch Zusetzen von Wasser. Durch Erhitzen mit nicht zu verdünnter Salpetersäure wird unter Abscheidung und Verflüchtigung von Jod das Jodür in salpetersaures Kupferoxyd verwandelt; concentrirte

Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddämpfen in schwefelsaures Kupferoxyd.

Eine Auflösung von Cyankalium oder auch Cyanwasserstoffsäure schlägt aus einer Kupferoxydauflösung einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfercyanid nieder, das in einem Ueberschufs von Cyankalium leicht auflöslich ist. Schwefelammonium bewirkt in dieser Auflösung keine Fällung von Schwefelkupfer. — Der Niederschlag des Kupfercyanids wird nach längerem Stehen weifs und durch Verlust von Cyan in Kupfercyanür verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Cyanid sogleich in Cyanür; Salpetersäure löst es beim Erwärmen unter Stickstoffoxyd-Entwicklung zu einer blauen Flüssigkeit auf; Chlorwasserstoffsäure verwandelt es in Kupferchlorür und löst es auf. In Ammoniak ist es löslich; die zuerst fast farblose Lösung wird an der Luft blau. Setzt man zu der Kupferoxydlösung etwas schweflichte Säure und darauf Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure, so wird sogleich die ganze Menge des Kupfers als Kupfercyanür gefällt. — Durch Schmelzen von Kupferoxyd und Kupferoxydverbindungen mit Cyankalium wird nur ein Theil des Kupfers zu Metall reducirt.

Kohlensaure Baryterde bringt in den Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Brausen hervor, und der gröfste Theil des Oxyds wird als basisch kohlensaures Kupferoxyd gefällt. Durch Kochen wird das gefällte Kupferoxyd schwarz und vollständig aus der Auflösung ausgeschieden.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Kupferoxydauflösungen einen bläulich weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd hervor, das durch Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, in welcher durch Zusatz einer Auflösung von Kalihydrat beim Kochen ein schwarzer, schwerer Niederschlag von Kupferoxyd hervorgebracht wird. — Wird Kupferoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure erhitzt, so löst es sich darin vollkommen auf. Die Masse hat eine grasgrüne Farbe, die nach dem Erkalten bläulich erscheint. Sie löst sich leicht in Wasser auf, wenn eine gehörige Menge von Phosphorsäure angewandt ist; in der Lösung kann das Kupferoxyd durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Ist eine geringere Menge von Phosphorsäure angewandt worden, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser ein sandartiges Pulver von fast weifser Farbe ungelöst zurück, das durch Wasser und die meisten Reagentien, wie das auf ähnliche Weise erhaltene phosphorsaure Nickeloxyd (S. 270) nicht gelöst wird. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es indessen gelöst, und in Ammoniak gelegt, färbt es sich nach einiger Zeit blau, und löst sich allmälig auf.

Essigsaures Natron bewirkt in Kupferoxydauflösungen bei längerem Kochen einen geringen schwarzen Absatz von überbasisch-essigsaurem Kupferoxyd.

Wird zu einer Kupferoxydlösung Weinsteinsäure gesetzt, so bringt ein Ueberschufs von Kali- oder Natronhydrat in der Lösung keine Fällung von Kupferoxyd hervor; sie färbt sich nur ähnlich tief blau, wie durch einen Uebershufs von Ammoniak. Auch durch längeres Kochen wird die blaue Lösung nicht verändert.

Eine Auflösung von Oxalsäure bildet sogleich in einer neutralen Kupferoxydauflösung einen bläulich weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxyd, das in Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit sich löst. Oxalsaure Alkalien lösen viel von dem Niederschlag auf.

Eine Lösung von chromsaurem Kali bringt in Kupferoxydlösungen einen braunrothen Niederschlag hervor, der sich in Salpetersäure und in Ammoniak auflöst. Die ammoniakalische Lösung hat eine smaragdgrüne Farbe, entstanden aus der blauen Farbe der ammoniakalischen Kupferoxydlösung und der gelben des chromsauren Ammoniaks.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür, das unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. Die kleinsten Spuren von aufgelöstem Kupferoxyd können in einer Auflösung durch Kaliumeisencyanür entdeckt werden, welches das Kupfer sicherer anzeigt, als ein Ueberschufs von Ammoniak durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Bei sehr kleinen Mengen von Kupferoxyd erscheint durch Kaliumeisencyanür zwar kein Niederschlag, aber eine deutlich röthliche Färbung der Auflösung; in sehr concentrirten Lösungen bildet der rothbraune Niederschlag eine Gallerte. Durch Ammoniak wird der Niederschlag zersetzt, aber nicht aufgelöst. — Enthält die Kupferoxydlösung eine gewisse Menge von Eisenoxyd, so kann der Niederschlag schwarz erscheinen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfereisencyanid, das unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt sowohl in neutralen, als auch in sauren Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Die kleinsten Mengen von Kupferoxyd können durch Schwefelwasserstoff durch eine entstehende Bräunung entdeckt werden. Das erhaltene Schwefelkupfer oxydirt sich leicht auf dem Filtrum, und Wasser löst dann aus dem Niederschlage schwefelsaures Kupferoxyd auf. Beim Erhitzen in der Retorte giebt das Schwefelkupfer Schwefel ab, und verwandelt sich in Schwefelkupfer, das dem Kupferoxydul entspricht.

Schwefelammonium erzeugt in neutralen und in ammoniakalischen Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer; in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist es nicht löslich; jedoch bei Gegenwart von Schwefelmetallen, die in Schwefelammonium löslich sind, kann bisweilen auch Schwefelkupfer gelöst werden. Ist das Schwefelammonium von gelber Farbe, so erscheint der Niederschlag oft dunkelbraun; auch wenn er aus ammoniakalischen Lösungen gefällt ist, hat er eine mehr dunkelbraune Farbe.

Metallisches Zink schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen zuerst als einen schwarzen Ueberzug, später mit der dem Kupfer eigenthümlichen Farbe nieder. — Eisen fällt das Kupfer mit der diesem eigenthümlichen Farbe. Selbst eine sehr geringe Spur von Kupfer wird aus seinen Auflösungen durch blankes Eisen gefällt, indem dieses einen kupferrothen Ueberzug erhält.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; das schwefelsaure Kupferoxyd bleibt jedoch unzersetzt, wenn die Hitze nicht zu stark ist.

Die Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze röthen das Lackmuspapier. Sie haben einen unangenehmen, metallischen Geschmack und wirken giftig.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kupferoxyds lösen sich in freien Säuren auf. In dieser Auflösung erkennt man selbst die kleinsten Mengen von Kupferoxyd, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelkupfer fällt, und den Niederschlag durch das Löthrohr prüft.

Durch das Löthrohr kann das Kupferoxyd in seinen Verbindungen sehr leicht erkannt werden. Es schmilzt in der äufseren Flamme auf Kohle zu einer schwarzen Kugel, die sich auf der Kohle ausbreitet. In der inneren Flamme wird das Oxyd auf Kohle leicht reducirt, aber beim Erkalten oxydirt sich das Kupfer wieder zum Theil und wird auf der Oberfläche schwarz. — Sowohl reines Kupferoxyd, als auch Verbindungen desselben mit einigen Säuren wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. färben die äufsere Flamme des Löthrohrs intensiv smaragdgrün.

Mit Borax auf Platindraht geben die Kupferoxydverbindungen in der äufseren Flamme eine grüne Perle. Bei einem geringen Zusatz ist das Glas, so lange es warm ist, grün, und beim Erkalten blau. Bei einem grofsen Zusatze wird das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dafs es undurchsichtig erscheint; während der Abkühlung wird es aber durchsichtig und grünlichblau. — In der inneren Flamme wird die Boraxperle braunroth und undurchsichtig; bei sehr wenig Kupferoxyd wird zuerst das Glas farblos, aber beim Erkalten wird es braunroth und undurchsichtig. Bei einem sehr geringen Kupferoxydgehalte

wird die Erzeugung der braunrothen Farbe durch einen Zusatz von Zinn sehr befördert; man mufs in diesem Falle aber nicht zu lange blasen. Bei einer zu grofsen Menge von Kupferoxyd wird in der Boraxperle ein Theil durch die innere Flamme zu Metall reducirt. — Mit Phosphorsalz geben die Kupferoxydverbindungen in der äufseren Flamme ein nicht so stark gefärbtes Glas als mit Borax. Bei einem geringen Kupferoxydgehalte ist die Farbe des Glases warm grün, aber kalt blau; bei einem gröfseren Gehalte sind die Farben intensiver. — In der inneren Flamme wird die Perle braunroth und undurchsichtig; bei einem sehr geringen Kupferoxydgehalte aber wird sie nach langem Blasen manchmal farblos und beim Erkalten durchsichtig rubinroth. Ein Zusatz von Zinn befördert in letzterem Falle die Reduction sehr; die Farbe ist dann aber immer braunroth und undurchsichtig. Enthält das Kupferoxyd nur Spuren von Wismuth- oder Antimonoxyd, so wird die mit Zinn behandelte Perle nicht braunroth, sondern mehr grau oder schwarz.

Durch Soda wird das Kupferoxyd auf Platindraht zu einem klaren grünen Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung undurchsichtig wird. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der inneren Flamme ausgesetzt, wird das Kupferoxyd reducirt; selbst die kleinsten Spuren eines Kupferoxydsalzes entdeckt man auf diese Weise, nachdem die Kohle abgeschlämmt ist. (S. 44).

Die Kupferoxydauflösungen können also sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und gegen Schwefelwasserstoff erkannt werden. Von Nickelauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kalihydrat und gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Durch die Gegenwart mancher organischer Substanzen in Lösungen des Kupferoxyds kann dasselbe besonders beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt werden. Es geschieht dies vorzüglich durch mehrere der sogenannten Kohlenhydrate, namentlich durch Zuckerarten. Aber immer erfolgt diese Reduction in neutralen Lösungen langsam und unvollständig, und das erzeugte Oxydul wird zum Theil zu Metall reducirt in dem Maafse, als durch die Reduction die neutrale Lösung sauer wird. Vollständig und schnell erfolgt indessen die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul bei Gegenwart von starken Basen, namentlich von Kali- und Natronhydrat.

Wenn die Lösung des Kupferoxydsalzes organische nicht flüchtige Substanzen in hinreichender Menge enthält, so wird bei gewöhnlicher Temperatur in den meisten Fällen durch Alkalihydrat kein Niederschlag von Kupferoxydhydrat hervorgebracht, oder entsteht einer, so löst er sich in einem Ueberschusse des Alkalihydrats auf; die Lösung erhält eine ähnliche tief blaue Farbe, wie sie in Kupferoxydlösungen

durch einen Ueberschufs von Ammoniak hervorgebracht wird. In einigen Fällen wird selbst durch langes Kochen und Stehen keine Veränderung in der Lösung hervorgebracht; dies ist der Fall, wenn organische nicht flüchtige Säuren, wie Citronensäure und Weinsteinsäure, (S. 310) in der Lösung enthalten sind. In andern Fällen aber trübt sich die blaue Lösung, und es wird schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen die ganze Menge des Kupfers als Oxydul gefällt; es ist dies der Fall, wenn Traubenzucker und Milchzucker vorhanden sind.

Zu den untrüglichsten Reagentien zur Entdeckung von Kupferoxyd in Flüssigkeiten, welche viele organische Substanzen enthalten, gehört die Lösung des Kaliumeisencyanürs (S. 310). Man kann dadurch geringe Spuren von Kupferoxyd in nicht zu dunkel gefärbten Flüssigkeiten (die indessen nicht alkalisch, sondern neutral oder sauer sein müssen) wie z. B. im weifsen Weine, sicherer finden, als durch Schwefelwasserstoff, da Spuren von Schwefelkupfer sich sehr schwer durch Filtration aus Flüssigkeiten abscheiden lassen, die organische Substanzen enthalten. In beiden Fällen, man mag den geringen Kupfergehalt als Kupfereisencyanür oder als Schwefelkupfer erhalten haben, ist es nöthig, die geringe Menge durch das Löthrohr auf Kohle mit Soda zu reduciren, um sich unzweideutig von der Gegenwart des Kupfers zu überzeugen. Man erhält bei Behandlung des Kupfereisencyanürs keine Legirung von Kupfer und Eisen, sondern beide Metalle einzeln (S. 44).

Um in Speisen sehr geringe Mengen von Kupferoxyd zu finden, hat man mehrere Methoden vorgeschlagen, von welchen folgende drei die sichersten Resultate geben:

Man bringt in die Flüssigkeit, oder in die breiartige Substanz, nachdem beide, wenn sie neutral oder alkalisch sind, durch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure sehr schwach sauer gemacht worden sind, eine blanke Messerklinge. Dieselbe überzieht sich bei Gegenwart von Kupferoxyd mit einem Ueberzug von rothbraunem Kupfer. In breiartigen Substanzen mufs man das Eisen längere Zeit, mehrere Tage, stehen lassen.

Eine zweite Methode ist die, dafs man die Flüssigkeit, oder die breiartige Substanz mit gepulvertem kohlensaurem Natron mengt (man nimmt ungefähr so viel krystallisirtes kohlensaures Natron als man trockne organische Substanz in der zu untersuchenden Masse vermuthet), das Ganze in einer Porcellan- oder Platinschale bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in einem hessischen Tiegel eine Viertelstunde einer solchen Rothglühhitze aussetzt, dafs sie nicht schmilzt. Nach dem Erkalten pulvert man die verkohlte Masse in einem geräumigen Porcellan- oder besser in einem Achatmörser, be-

feuchtet sie mit Wasser und zerreibt sie sehr fein. Nach Zusatz von mehr Wasser schlämmt man dann, wie bei der Reduction der Metalloxyde vermittelst des Löthrohrs, die Kohle ab (S. 44) und erhält das Kupfer in metallischem Zustande. Durch die eigenthümliche Farbe des metallischen Kupfers kann dasselbe auf diese Weise sicherer gefunden werden, als kleine Mengen von anderen Metallen.

Eine dritte Methode ist die, dafs man die trockne organische Substanz in Mengen von ungefähr 200 Grammen in einer Platinschale zu Asche verbrennt, die noch etwas unverbrannte Kohle enthalten kann. Man übergiefst dieselbe in einer Porcellanschale mit so viel Salpetersäure, dafs diese mit der Asche einen dünnen Brei bildet, und erhitzt diesen so lange, bis der gröfste Theil der freien Säure verdunstet ist. In der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit findet man leicht das durch die Salpetersäure aufgelöste Kupferoxyd. — Diese Methoden, das Kupfer in sehr kleinen Mengen aus organischen Substanzen abzuscheiden, sind der vorzuziehen, in der zu untersuchenden Masse die organische Substanz durch Chlor oder durch Salpetersäure zu zerstören.

Kupfersäure. CuO^3 (?)

Man erhält sie in Verbindung mit Kalkerde, wenn man gut bereiteten Chlorkalk mit Wasser zu einer dünnen Flüssigkeit anrührt, eine Lösung von schwefelsaurem oder von salpetersaurem Kupferoxyd hinzufügt, und das Ganze erhitzt *). Es entsteht zuerst ein grünlicher Niederschlag, welcher sich unter fortwährender Sauerstoffgas-Entwicklung dunkler färbt, und endlich eine schön carmosinrothe Farbe annimmt, wobei die Sauerstoff-Entwicklung dann plötzlich aufhört.

Es gelingt nicht, die Säure der kupfersauren Kalkerde zu isoliren, oder an eine andere Base überzutragen, indem man die Lösungen mit Lösungen anderer Salze behandelt. Die Verbindung kann auch nicht ausgewaschen werden; es entweicht beim Auswaschen Sauerstoffgas und Kupferoxydhydrat bleibt zurück. Da das beigemengte Chlorcalcium nicht entfernt werden und die Verbindung auch noch unterchlorichtsaure Kalkerde enthalten kann, so entwickeln Säuren Chlorgas aus derselben.

Kupfersaure Baryterde kann auf eine ähnliche Weise erhalten werden. Sie bildet gleichfalls einen intensiv rothen Niederschlag.

Vertheilt man Kupferoxydhydrat in Lösungen von Kali- oder Natronhydrat, und leitet sehr langsam einen Strom von Chlorgas hindurch, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine grüne Farbe an, welche, wenn der Strom des Chlorgases unterbrochen wird, nach einiger Zeit

*) Man darf nicht eine filtrirte Lösung von Chlorkalk anwenden, sondern die Flüssigkeit mufs suspendirtes Kalkerdehydrat enthalten.

in eine schön rothe übergeht, welche Aehnlichkeit mit der des eisensauren Kalis hat. Sehr bald aber verschwindet diese Farbe des kupfersauren Kalis oder Natrons, indem stürmisch Sauerstoffgas entweicht, und ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd sich zu Boden setzt, der indessen noch unterchlorichte Säure enthält. Weder durch eine sehr starke Concentration der Lösung des Alkalihydrats, noch durch Verdünnung desselben gelingt es, dem kupfersauren Alkali mehr Beständigkeit zu geben. (Krüger.)

XXX. Quecksilber Hg.

Es zeichnet sich das Quecksilber vor allen andern Metallen dadurch aus, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; es ist um so flüssiger, je reiner es ist. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, ungefähr bei — 40°, erstarrt das Quecksilber, und ist dann geschmeidig und weifs. Bei einer Temperatur von + 360° siedet es und wird gasförmig; das Quecksilbergas ist farblos. — Die Farbe des flüssigen Quecksilbers ist zinnweifs; es ist stark metallisch-glänzend, schwerer als Silber und hat das specifische Gewicht 13,5 bis 13,6.

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Quecksilber unverändert; bei einer anhaltend erhöhten Temperatur, welche indessen nicht höher sein darf, als der Siedepunkt desselben, wird es beim Zutritt der Luft langsam zu Oxyd oxydirt, das aber bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reducirt wird.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift das Quecksilber nicht an, auch beim Erhitzen nicht; ebenso ist Jodwasserstoffsäure, auch wenn sie concentrirt ist, selbst beim Erhitzen ohne Einwirkung auf Quecksilber. Salpetersäure löst bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber nach und nach auf und verwandelt es bei einem Ueberschusse von Säure in salpetersaures Quecksilberoxydul. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Quecksilber, so wird letzteres ebenfalls nur in Oxydul, und zwar in basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt, das beim Erkalten der Flüssigkeit sich krystallinisch abscheidet. Wenn man hingegen das Quecksilber mit einem Ueberschusse von Salpetersäure kocht, so wird es aufgelöst, und in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Erhitzt man Quecksilber mit einem Ueberschusse von Königswasser, so löst es sich vollständig auf; die Auflösung enthält Chlorid und salpetersaures Oxyd. Verdünnte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber fast gar nicht an; wird aber Quecksilber mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es, unter Entwicklung von schweflichtsaurem Gase, in festes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Wenn wenig Schwefelsäure an-

gewandt wird, und man das Ganze nicht bis zum Siedepunkte erhitzt, so erhält man schwefelsaures Oxydul. Leitet man Chlorgas über Quecksilber, und erhitzt dasselbe gelinde, so wird es in Quecksilberchlorid verwandelt. — Das metallische Quecksilber zersetzt bei erhöhter Temperatur das Wasser nicht.

Quecksilberoxydul Hg^2O.

Das Quecksilberoxydul ist von tief schwarzer Farbe. Es kann nicht in reinem Zustande erhalten werden, wohl aber in seinen Verbindungen mit Säuren. In freiem Zustande zersetzt es sich äufserst leicht, schon bei sehr gelindem Erhitzen, in Quecksilber und in Quecksilberoxyd. Durch stärkere Hitze wird auch das letztere in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Besonders durch die Gegenwart von freien Basen, auch von schwachen, wie z. B. selbst durch Wasser, zerfällt das Oxydul in Oxyd und in Metall. Dies geschieht nicht durch Säuren*). Die Salze, die das Oxydul mit starken Säuren bildet, und die dabei schwerlöslich sind, wie z. B. das schwefelsaure Quecksilberoxydul, erleiden beim Kochen mit Wasser nur eine sehr geringe Zersetzung, aber die, welche schwache Säuren enthalten, werden oft schon bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit, schneller beim Kochen, theilweise zersetzt, indem sich etwas Metall ausscheidet und sich Oxyd bildet. Leichter noch werden die löslichen Salze, wie das salpetersaure Quecksilberoxydul beim Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich metallisches Quecksilber mit einem gelben basischen Salze von Oxyd und Oxydul abscheidet; nur wenn das Salz bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst und die Lösung mit etwas freier Salpetersäure versetzt ist, zeigt sich auch in sehr langer Zeit keine Spur von Oxyd. Werden die Quecksilberoxydulsalze durch starke Basen zersetzt, und mit einem Ueberschusse derselben gekocht, so erfolgt die Zersetzung des Oxyduls in einem bei weitem gröfseren Grade. Wenn man das Oxydul aus der salpetersauren Lösung durch ein Alkalihydrat oder selbst durch einfach- oder zweifach-kohlensaure Alkalien fällt und das gefällte Oxydul sogleich mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak erhitzt, so zerfällt es in Metall und in Oxyd, welches als salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak aufgelöst bleibt.

Die neutralen löslichen Salze, wie auch mehrere basische Salze

*) Durch das leichte Zerfallen in Oxyd und in Metall hat das Quecksilberoxydul Aehnlichkeit mit dem Kupferoxydul, mit welchem es auch eine gleiche atomistische Zusammensetzung theilt. Beide Oxyde verhalten sich indessen gegen Basen und Säuren auf eine ganz entgegengesetzte Weise, indem das Kupferoxydul nur durch Säuren, nicht aber durch Basen zerfällt. Daher kennen wir fast keine Kupferoxydulsalze, während das Quecksilberoxydul eine ausgezeichnete Reihe von Salzen mit den Säuren bildet.

des Quecksilberoxyduls sind von weifser Farbe *), viele basische Salze sind indessen gelb. Die meisten Salze des Quecksilberoxyduls sind schwer- oder unlöslich; das neutrale salpetersaure Oxydul ist, obgleich schwerlöslich, das löslichste der Quecksilberoxydulsalze. Die unlöslichen Salze des Quecksilberoxyduls sind oft gefärbt, auch wenn die mit ihnen verbundene Säure nicht zu den färbenden gehört (S. 154).

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze, namentlich die des salpetersauren Quecksilberoxyduls, verhalten sich gegen Reagentien wie folgt;

Chlorwasserstoffsäure und **Lösungen von Chlormetallen** bringen selbst in den kleinsten Mengen von Quecksilberoxydullösungen einen weifsen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, das in sehr verdünnten Säuren unlöslich ist. Durch Ammoniak, so wie durch Kali- oder Natronhydrat oder durch kohlensaures Kali oder Natron wird es schwarz. Fügt man indessen eine Lösung von Chlornatrium zum Quecksilberchlorür, so wird es dadurch gegen die Wirkung des kohlensauren Alkalis geschützt, und bleibt weifs, beim Erhitzen aber wird es zersetzt und schwarz gefärbt. Durch Lösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und Natron so wie auch durch kohlensaure Baryterde und Kalkerde wird das Chlorür nicht zersetzt. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, löst sich das Chlorür unter Stickstoffoxyd-Entwicklung auf; die Lösung enthält salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Erhitzen unter Entwicklung von schweflichter Säure in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verändert es nicht, aber durch concentrirte wird es, besonders beim Erhitzen, durch Ausscheidung einer höchst geringen Menge von Quecksilber graulich, während in der Säure eine entsprechende kleine Menge von Chlorid sich löst **). — Durch den Einflufs des Lichts wird das Quecksilberchlorür nicht geschwärzt ***). Beim Erhitzen wird es gelb, nimmt aber

*) Man kann die neutralen und die basischen Salze des Quecksilberoxyduls von weifser Farbe, namentlich die mit Salpetersäure, leicht von einander unterscheiden, wenn man sie mit Chlornatrium zusammenreibt, und dann Wasser hinzufügt. Beim neutralen Salze scheidet sich Quecksilberchlorür von weifser Farbe aus; beim basischen Salze hingegen eine schmutzig grüne Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul.

**) Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche eine kleine Menge von Oxydul enthält, wird durch eine kleine Menge von Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt. Es scheidet sich erst dann die entsprechende Menge von Quecksilberchlorür aus, wenn so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, dafs alles Quecksilberoxyd in Chlorid umgewandelt wird.

***) Die Erzeugung des Quecksilberchlorürs in Quecksilberoxydullösungen durch Chlorwasserstoffsäure ist die sicherste Reaction für Quecksilberoxydul. Wie sich das Quecksilberchlorür von den wenigen andern unlöslichen Chlorverbindungen unterscheidet, ist weiter unten bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxydlösungen erörtert.

beim Erkalten die weifse Farbe wieder an. Es sublimirt sich unverändert ohne vorher zu schmelzen. Die sublimirten Krusten des Chlorürs haben ein krystallinisches Gefüge, starken Demantglanz, und zeigen geritzt oder auf Porcellanbiscuit gerieben einen gelben, nicht weifsen, Strich.

Eine Auflösung von Kali- oder Natronhydrat bringt in Quecksilberoxydullösungen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor, das in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels unlöslich ist, aber theilweise durch dasselbe in metallisches Quecksilber und in Oxyd zersetzt wird.

Ammoniak bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafse von Ammoniak unlöslich ist. In kalter verdünnter Salpetersäure ist er nicht löslich, damit gekocht giebt er eine weifse Verbindung. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sehr allmälig die schwarze Fällung in eine weifse von Quecksilberchlorür. — Selbst die kleinsten Spuren von Ammoniak bringen eine schmutzig-braune Trübung in Quecksilberoxydulauflösungen hervor (S. 191).

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schmutzig-weifsen bald schwarz werdenden Niederschlag, der beim Kochen metallisches Quecksilber absondert.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron verursacht einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, das beim Kochen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, schwarz gefärbt wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt in geringer Menge einen grauen, in gröfserer Menge einen schwarzen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure, bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während in der Auflösung Qecksilbercyanid aufgelöst ist*).

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxydul, das durch längeres Kochen mit Wasser grau wird.

Kohlensaure Baryterde zersetzt die Quecksilberoxydulauflösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es wird aber dadurch nicht Quecksilberoxydul gefällt, sondern nach und nach ein Gemenge von Oxyd und Metall. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Quecksilber-

*) Wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auch nur Spuren von Quecksilberoxydul enthält, so geben schon die ersten hinzugefügten Mengen von Cyanwasserstoffsäure die Gegenwart desselben durch Ausscheidung von reducirtem Quecksilber zu erkennen.

oxydul, wenn die kohlensaure Baryterde längere Zeit mit der Quecksilberoxydulauflösung in Berührung gewesen ist.

Verdünnte Schwefelsäure erzeugt einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, das in freien Säuren nur unbedeutend löslich ist; am löslichsten ist es in einem Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure und in Lösungen von schwefelsauren Alkalien. Durch Kalihydrat und durch kohlensaure Alkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und schwarz gefärbt. Durch Kochen mit Wasser wird es nur sehr wenig zersetzt. Bei erhöhter Temperatur verflüchtigt es sich theils als weifses Sublimat, theils als metallisches Quecksilber.

Oxalsäure bringt einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxydul hervor, das in Wasser ganz unlöslich ist, und nur durch eine bedeutende Menge von Salpetersäure gelöst wird. Neutrale und saure oxalsaure Alkalien verhalten sich eben so. Beim Kochen wird der Niederschlag durch metallisches Quecksilber grau; in der Flüssigkeit ist Oxyd gelöst.

Weinsteinsäure fällt einen weifsen Niederschlag von weinsteinsaurem Quecksilberoxydul, das in Salpetersäure löslich ist. Die Gegenwart der Weinsteinsäure verhindert nicht die Reactionen der Alkalien gegen Quecksilberoxydul.

Schwefelsaures Eisenoxydul fällt aus Quecksilberoxydullösungen zuerst schwefelsaures Oxydul, aus welchem darauf metallisches Quecksilber abgeschieden wird. — Frisch gefälltes Quecksilberchlorür hingegen wird nicht zu metallischem Quecksilber reducirt.

Zinnchlorür erzeugt einen braunschwarzen Niederschlag, der beim Kochen grau wird und dann aus metallischem Quecksilber besteht. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure kann dasselbe sich zu gröfseren Kugeln vereinigen.

Chromsaures Kali bewirkt in den verdünntesten Quecksilberoxydullösungen einen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul, das in Salpetersäure sehr schwer löslich ist, und durch Alkalihydrat schwarz wird.

Jodkalium erzeugt einen grüngelblichen Niederschlag von Quecksilberjodür, das durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels mehr schwärzlich gefärbt, und durch einen noch gröfseren aufgelöst wird. Durch längeres Aufbewahren auch beim Ausschlufs der Luft wird das grüngelbliche Jodür gelb. Durch den Einflufs des Lichts wird es geschwärzt. In verdünnten Lösungen wird durch Jodkalium ein gelber Niederschlag von Jodür-Jodid hervorgebracht, indem die Salpetersäure in der Lösung zum Theil zersetzt wird, und Stickstoffoxyd entweicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Quecksilbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilbereisencyanid hervor, das aber nach längerer Zeit weifs wird.

Gerbsäure bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen hellgelblichen Niederschlag, welcher mit der Zeit dunkler wird.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in neutralen oder sauren Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelquecksilber ($Hg^2 S$) hervor, auch wenn weit weniger Schwefelwasserstoffgas angewandt wird, als zur völligen Zersetzung der Quecksilberoxydullösung nothwendig ist. In dem lufttrocknen Halb-Schwefelquecksilber können schon durch Reiben in einem kleinen Achatmörser Quecksilberkügelchen entdeckt werden. Durch geringes Erhitzen in einem Glaskölbchen entweicht zuerst metallisches Quecksilber; bei stärkerer Hitze sublimirt sich Schwefelquecksilber (HgS), das durch Reiben roth wird — Wie sich das Halbschwefelquecksilber gegen Salpetersäure verhält, ist S. 86 erörtert.

Schwefelammonium bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelquecksilber, das in Ammoniak und in einem Ueberschufs von Schwefelammonium ganz unlöslich ist. Wenn man indessen einen Ueberschufs von gelbem Schwefelammonium angewandt hat, so löst sich der entstandene Niederschlag vollständig in Kali- oder Natronhydrat auf; enthielt das Reagens keinen überschüssigen Schwefel, so kann metallisches Quecksilber ungelöst bleiben. Aus dieser Lösung wird durch Uebersättigung vermittelst einer Säure schwarzes Schwefelquecksilber (HgS) abgeschieden.

Metallisches Zink fällt aus den Quecksilberoxydulauflösungen das Quecksilber metallisch als graue Kügelchen; das fällende Metall behält sein Ansehen und amalgamirt sich nicht. Quecksilberchlorür, auch frisch gefälltes, wird durch Zink bei Gegenwart von Wasser nicht reducirt.

Wird ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung auf blankes Kupfer getröpfelt, und nach einiger Zeit mit Papier auf demselben verrieben, so bleibt ein silberweifser Fleck auf dem Kupfer, der durch vorsichtiges Glühen wieder verschwindet.

Die Quecksilberoxydulsalze haben einen sehr unangenehmen metallischen Geschmack, und wirken giftig, besonders die löslichen. Sie werden durch Glühen verflüchtigt, und erleiden dabei meistentheils eine Zersetzung. Das salpetersaure Oxydul hinterläfst beim Erhitzen rothes Oxyd, das durch stärkere Hitze gänzlich flüchtig ist. Nur Quecksilberchlorür und -Bromür verflüchtigen sich unzersetzt, und zwar ohne vorher zu schmelzen.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen, weil sie schon durch Wasser zersetzt werden, das Lackmuspapier. Selbst die Lösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur bereitet ist, röthet das Lackmuspapier, jedoch nur

schwach, vielleicht indessen nur in Folge einer sehr geringen Menge von Oxydsalz, das durch Zersetzung von Salpetersäure entsteht und dessen Gegenwart sonst kaum wahrzunehmen ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Lösung des essigsauren Quecksilberoxyduls röthet das Lackmuspapier äufserst schwach; wird das Salz aber in heifsem Wasser gelöst, wodurch es theilweise zersetzt und grau wird, so ist die Röthung weit stärker.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyduls werden gröfstentheils von verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung entsteht durch Chlorwasserstoffsäure, wenn keine höhere Oxydation statt gefunden hat, ebenfalls der weifse Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Werden Quecksilberoxydulsalze in einem Glaskölbchen mit trokkener Soda, Cyankalium, Kalkerde, Bleioxyd, oder anderen basischen Substanzen gemengt und geglüht, so sublimirt sich Quecksilber als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht bei Berührung mit einem Glasstäbchen sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Hierdurch können die kleinsten Mengen von Quecksilber entdeckt werden. Nur wenn Quecksilberchlorür oder -bromür mit sehr trockener Soda auf diese Weise behandelt werden, so kann ein Theil derselben unzersetzt von der Soda durch Erhitzen verflüchtigt werden (S. 16).

Die Quecksilberoxydulsalze können in ihren Auflösungen durch das Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure sehr leicht erkannt werden, da der hierdurch entstehende Niederschlag in verdünnten Säuren unlöslich ist und durch Ammoniak geschwärzt wird. Auf trocknem Wege kann man sich sehr leicht durch die Darstellung von Quecksilberkugeln vermittelst Soda oder Cyankalium von der Gegenwart des Quecksilbers überzeugen.

Die Erkennung der Quecksilberoxydulverbindungen, wenn dieselben mit vielen organischen Stoffen gemengt sind, geschieht wie die der Quecksilberoxydverbindungen (siehe weiter unten).

Quecksilberoxyd HgO.

Das Quecksilberoxyd ist, wenn es durch langes Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren Salzes erhalten ist, krystallinisch, und hat eine zinnoberrothe Farbe; durch sehr feines Pulvern bekommt es einen Stich ins Orangefarbene. Das auf nassem Wege durch Fällung erhaltene Oxyd ist gelb, aber nach dem Trocknen orangefarben. In Wasser ist es etwas löslich. Die Lösung giebt durch Schwefelwasserstoffwasser einen deutlichen schwarzen Niederschlag. Bei schwacher Hitze färbt sich das Oxyd schwarz, nimmt aber beim Erkalten die rothe Farbe wieder an. Durch stärkere Hitze wird es in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber

zersetzt. Enthält es noch kleine Spuren von Salpetersäure, so zeigen sich hierbei röthliche Dämpfe. Durch eine lange Einwirkung des Lichtes wird es etwas geschwärzt und auf der Oberfläche theilweise in Quecksilberoxydul verwandelt. Das Quecksilberoxyd löst sich in Säuren auf. Enthält das Oxyd Spuren von Oxydul, wie dies der Fall ist, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer nicht klaren Flüssigkeit auf; die Auflösung ist dann milchicht von suspendirtem Chlorür.

Das Quecksilberoxyd löst sich leicht unter starker Ammoniak-Entwicklung beim Erhitzen in einer Chlorammoniumlösung zu einer klaren Lösung auf. Aus der Lösung setzt sich ein weifses Pulver ab, das in Wasser nicht löslich ist, beim Kochen mit Kalihydratlösung gelb wird, beim Erhitzen schmilzt und sich sublimirt, dabei nach Ammoniak riecht, ohne dafs reducirtes Quecksilber sich zeigt. Auch beim Erhitzen mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak wird das Quecksilberoxyd gelöst. Aus der Lösung setzt sich ein schwerlösliches Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Ammoniak ab.

Das Quecksilberoxyd löst sich beim Erhitzen mit syrupartiger Phosphorsäure leicht zu einer farblosen Masse auf, die in Wasser vollkommen löslich ist. Mit der Zeit setzt sich aus der Lösung phosphorsaures Quecksilberoxyd ab. Die Lösung giebt zwar mit Kalihydrat einen gelben, mit kohlensauren Alkalien einen rothbraunen, so wie mit Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag, aber durch Ammoniak entsteht keine Fällung, auch nicht beim Erhitzen.

Wird Phosphorsäure mit Quecksilberoxyd oder mit einem Quecksilberoxydsalz einige Zeit hindurch dem Rothglühen ausgesetzt, so verflüchtigt sich das Quecksilberoxyd nicht früher als die Phosphorsäure; der Rückstand löst sich sehr langsam aber vollständig in Wasser auf, und enthält noch eben so viel Quecksilberoxyd, als vor dem Rothglühen. Das ist selbst der Fall, wenn das Ganze einige Zeit dem Weifsglühen ausgesetzt wird. Dauert dasselbe sehr lange, so wird das Quecksilberoxyd, aber gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure, verflüchtigt. — Wird hingegen Quecksilberchlorid mit Phosphorsäure erhitzt, so wird dasselbe nicht zersetzt, und es verflüchtigt sich vollständig aus der Phosphorsäure, welche rein von Quecksilber zurückbleibt.

Die neutralen Salze des Quecksilberoxyds sind meistentheils farblos, die basischen häufig gelb, aber auch farblos. Sie haben, wie die Quecksilberverbindungen überhaupt, einen eigenthümlichen unangenehmen metallischen Geschmack, und sind, besonders die löslichen, sehr giftig. Sie lösen sich nicht unzersetzt in Wasser auf, sondern werden, da das Quecksilberoxyd nur eine schwache Base ist, durch dasselbe zersetzt, indem sich Oxyd oder ein basisches Salz abscheidet; es bleibt freie

Säure nebst mehr oder weniger von dem Quecksilberoxydsalze aufgelöst. Heifses Wasser bewirkt die Zersetzung schneller und vollständiger, als Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Wenn man eine freie Säure, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, zum Wasser setzt, so kann diese die Abscheidung des Oxyds oder des basischen Salzes verhindern. — Eine Ausnahme in dieser Hinsicht machen Quecksilberchlorid, -bromid und -cyanid, welche sich unzersetzt auch in heifsem Wasser auflösen, und durch keine noch so grofse Menge desselben in basische Salze verwandelt werden. Auch in Alkohol ist das Chlorid löslich, und löslicher als in Wasser.

Da das Quecksilberoxyd eine der schwächsten Basen unter den Oxyden von gleicher atomistischer Zusammensetzung ist, so kann es andere Oxyde dieser Art aus ihren Lösungen nicht abscheiden. Wegen der starken Verwandtschaft des Chlors zum Quecksilber scheidet aber das Quecksilberoxyd aus den Lösungen der Chloride sehr vieler Metalle, z. B. des Zinks, Nickels und Kobalts, deren Oxyde von weit stärkerer basischer Natur sind, als das Quecksilberoxyd, die Metalloxyde ab.

Nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen viele andere Reagentien verhalten sich die Quecksilberoxydsalze anders als die Lösungen des Chlorids, des Bromids und des Cyanids des Quecksilbers, ein Verhalten, das bei den bisher abgehandelten Metallen nicht stattfindet. Da die Oxydsalze durch Chlorwasserstoffsäure und durch auflösliche Chlormetalle in Quecksilberchlorid verwandelt werden, und daher das Oxyd in sehr vielen Fällen als Chlorid in Lösungen enthalten ist, so soll zuerst das Verhalten des Chlorids angeführt werden.

Verhalten des Quecksilberchlorids gegen Reagentien.

Das Quecksilberchlorid unterscheidet sich von den Chlorverbindungen der meisten andern Metalle durch die grofse Hartnäckigkeit, mit welcher es den stärksten Reagentien widersteht. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich ohne Zersetzung *). Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es auch beim Erhitzen nicht zersetzt, und keine Spur von Chlorwasserstoffgas daraus entwickelt. Es kann aus der kochenden Schwefelsäure unzersetzt verflüchtigt werden. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich leichter als in Wasser. Die Lösung des Quecksilberchlorids wird nur durch starke, nicht aber durch schwächere Basen zersetzt.

Eine Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, in einem Ueberschufs zur Quecksilberchloridauflösung gesetzt, bewirkt einen gelben

*) Auch wenn die Lösung des Quecksilberchlorids in Wasser erhitzt wird, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine geringe Menge von Quecksilberchlorid, das im Destillat gefunden werden kann. Dies ist sogar der Fall, wenn die Lösungen des Chlorids in Alkohol und Aether der Destillation unterworfen werden.

Niederschlag von Quecksilberoxyd, das unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist; Kali- oder Natronlösung in geringer Menge giebt einen rothbraunen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Chlorid mit Quecksilberoxyd besteht. — Enthält die Quecksilberchloridauflösung Chlorammonium, so entsteht durch Alkalihydrat ein weifser Niederschlag, welcher eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie der, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird; durch sehr viel hinzugesetzte Alkalilösung wird derselbe gelblich, bei längerem Stehen aber wiederum weifs. — Wenn die Quecksilberchloridauflösung sehr viel freie Säure enthält, so wird durch einen Ueberschufs von Alkalihydrat entweder gar kein Niederschlag bewirkt oder erst nach längerer Zeit ein geringer. Kalihydratlösung erzeugt in solchen Fällen oft noch einen Niederschlag von gelber Farbe, während Natronhydrat keinen hervorbringt.

Wie die Hydrate der Alkalien verhalten sich gegen die Quecksilberchloridlösung unter allen Basen nur noch die Hydrate der drei alkalischen Erden.

Ammoniak giebt in Quecksilberchloridauflösungen einen weifsen Niederschlag von Quecksilberamid-Chlorid, das in einem Uebermaafse von Ammoniak unlöslich ist, aber durch freie Säuren aufgelöst werden kann. Aus der sauren Lösung wird es durch Ammoniak wiederum gefällt.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der in dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unlöslich ist, und dadurch seine Farbe nicht verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid. Wird er mit dem überschüssigen kohlensauren Alkali oder auch mit reinem Wasser gekocht, so wird er gelb, und verwandelt sich in reines Oxyd. — Enthält die Quecksilberchloridauflösung Chlorammonium, so entsteht in derselben durch kohlensaures Alkali ein weifser Niederschlag, welcher von derselben Beschaffenheit ist, wie der Niederschlag, der unter ähnlichen Umständen durch Alkalihydratlösung hervorgebracht wird, nur wird jener nicht so leicht gelblich wie dieser. — Ist in der Lösung des Chlorids sehr viel überschüssige Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch einen Ueberschufs des kohlensauren Alkalis kein Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron erzeugt, wenn sie frisch bereitet ist, in einer verdünnten Quecksilberchloridauflösung keine Fällung und in einer concentrirten nur eine weifse Opalisirung. Nach einiger Zeit bildet sich jedoch eine geringe Menge eines rothen Niederschlages. Wird die Lösung gekocht oder enthält das angewandte Bicarbonat auch nur eine sehr geringe

Menge von einfach-kohlensaurem Alkali, so wird sogleich ein rothbrauner Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung erzeugt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Quecksilberchloridauflösungen wie Ammoniak.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in einer Quecksilberchloridauflösung keine Trübung oder nur eine schwache Opalisirung, welche durch mehr Cyankalium verschwindet. In dieser Auflösung entsteht durch Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der Quecksilberchloridauflösung keine Fällung hervor. Nach längerem Stehen erfolgt ein geringer rother Absatz, der sich beim Erhitzen schneller und reichlicher erzeugt.

Eine Lösung von phosphorichter Säure erzeugt in einer Lösung von Quecksilberchlorid nur eine Ausscheidung von Quecksilberchlorür. Dieselbe erfolgt erst nach einiger Zeit; sie wird durch geringes Erwärmen sehr beschleunigt, so wie auch durch ein Zusetzen von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder auch von verdünnter Salpetersäure. Das Quecksilber wird hierbei als Chlorür ganz vollständig ausgeschieden. Erhitzt man bei einem Ueberschufs von phosphorichter Säure das Ganze bis zum Kochen, so wird das zuerst entstandene Chlorür grau und wird, aber nur bei Gegenwart von freien Säuren, in metallisches Quecksilber verwandelt.

Durch eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali wird in einer Quecksilberchloridauflösung kein Niederschlag hervorgebracht.

Wird zu einer Quecksilberchloridlösung Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht kein Niederschlag. Kalihydrat bringt in dieser Lösung nur dann einen gelben Niederschlag von gelbem Oxyd hervor, wenn nur wenig Weinsteinsäure hinzugefügt war.

Kohlensaure Baryterde fällt aus einer Quecksilberchloridauflösung nicht Quecksilberoxyd, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen. In letzterem Falle setzt sich nur etwas braunrothes Oxyd an den Rändern des Gefäfses ab.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul scheidet aus einer Quecksilberchloridauflösung kein Quecksilber ab.

Eine Lösung von Zinnchlorür bringt in geringer Menge in der Quecksilberchloridlösung einen weifsen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag hervor, der aus Quecksilberchlorür besteht; fügt man eine gröfsere Menge von Zinnchlorür hinzu, so wird der Niederschlag grau, und besteht dann aus fein zertheiltem metallischem Quecksilber, das durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zu gröfseren Kugeln sich vereinigt.

Eine Lösung von chromsaurem Kali bringt nur in nicht zu verdünnten Lösungen des Quecksilberchlorids einen gelben Niederschlag hervor, der nach kurzer Zeit indessen orangefarben wird. In Salpetersäure ist derselbe leicht löslich.

Eine Lösung von Jodkalium erzeugt einen zinnoberrothen Niederschlag*), der aber leicht in einem Ueberschufs von Jodkalium, etwas schwerer in einem Ueberschufs der Quecksilberchloridlösung, löslich ist. Durch sehr gelindes Erwärmen wird das Quecksilberjodid gelb, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu verändern; nach längerer Zeit, besonders auch durch Berührung mit einem Glasstab wieder roth. Durch stärkeres Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sich als gelbes Sublimat, das aber von selbst nach und nach, schneller durch Berührung mit einem Glasstab roth wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird bei sehr gelindem Erhitzen das rothe Jodid gelb; bei stärkerem Erhitzen wird es nur theilweise zersetzt und es entweichen violette Joddämpfe in geringer Menge. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Jodid in der Säure auf, und wird aus derselben als gelbes Sublimat verflüchtigt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure läfst bei Verdünnung mit vielem Wasser rothes Jodid fallen. Auch durch starke Salpetersäure wird das Jodid nur theilweise zersetzt, die Säure färbt sich beim Erhitzen braun, und es entwickeln sich Joddämpfe. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Jodid gelöst; aus dieser Lösung kann durch Zinnchlorür nicht anders das Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, als wenn man die Lösung durch Kalihydrat übersättigt; auch durch phosphorichte Säure kann aus dieser Lösung weder Quecksilberchlorür noch metallisches Quecksilber ausgeschieden werden. — Durch die Hydrate und Carbonate der Alkalien wird das Jodid bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; bei gelindem Erhitzen wird es dadurch gelb; beim Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat findet aber eine theilweise Zersetzung statt, und es bildet sich ein Oxyjodid. Bei erhöhter Temperatur wird es selbst durch die stärksten Basen nicht zersetzt, sondern nur durch Cyankalium (S. 17) und durch metallisches Kupfer und theilweise durch Eisen. — In Alkohol löst sich das rothe Jodid schwierig auf, mehr beim Erhitzen. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so wird sie milchicht, und es setzt sich ein fast weifser Niederschlag ab, der einen Stich ins Gelbliche hat; nach längerer Zeit (nach mehreren Tagen) setzt sich rothes Jodid ab.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen einen weifsen Niederschlag, der bei längerem Stehen blau wird, indem sich Berlinerblau bildet, und in der Flüssigkeit Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt.

*) Beim ersten Eintröpfeln des Reagens erscheint er mehr fleischroth.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Quecksilberchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Gerbsäure bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen keine Fällung.

Schwefelwasserstoffwasser bringt, wenn man es in einem Ueberschufs zu einer Quecksilberchloridlösung hinzufügt, sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor, das sich gut absetzt. Setzt man indessen eine nur geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser zur Chloridlösung, so dafs nach dem Umschütteln sie nicht nach Schwefelwasserstoff riecht, so entsteht beim ersten Zusetzen auf der Gränze beider Flüssigkeiten eine Fällung, die anfangs gelb orangefarben und schwarz erscheinen kann, aber durch Umschütteln, wenn auch nicht plötzlich, doch nach einiger Zeit, vollständig weifs wird, in der Flüssigkeit sehr lange suspendirt bleibt, und sich schwer absetzt. Dieser weifse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid ($HgCl + 2HgS$). Sie ist in einfachen Säuren ebenso unlöslich wie das Schwefelquecksilber und nur durch Königswasser zersetzbar. Aehnliche Erscheinungen finden statt, wenn man den frisch gefällten Niederschlag des schwarzen Schwefelquecksilbers mit einer Quecksilberchloridlösung schüttelt, nur dauert in diesem Falle die Umwandlung in die weifse Verbindung länger. Durch dieses Verhalten gegen Schwefelwasserstoff kann das Quecksilberchlorid (wie die Lösungen der meisten Quecksilberoxydsalze) von den Löungen anderer Metalloxyde, die mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag geben, unterschieden werden.

Schwefelammonium, in geringer Menge zu einer Quecksilberchloridlösung gesetzt, bildet einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, das aber durch längeres Schütteln mit dem aufgelösten unzersetzten Quecksilberchlorid vollständig weifs wird, und die oben erwähnte Verbindung von Schwefel- und von Chlorquecksilber bildet. Durch mehr Schwefelammonium wird die Verbindung schwarz und in Schwefelquecksilber verwandelt. In einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist das Schwefelquecksilber ganz unlöslich; eben so auch in Ammoniak. Das reine Schwefelquecksilber ist auch in Kali- oder Natronhydrat ganz unlöslich; enthält es aber Schwefel gemengt, oder wirkt das Alkalihydrat in concentrirter Lösung gemeinschaftlich mit Schwefelammonium auf dasselbe ein, so wird es gelöst. In dieser Lösung, die ein Schwefelsalz von Schwefelquecksilber mit alkalischem Schwefelmetall enthält, kann das Schwefelquecksilber nur durch einen Ueberschufs von concentrirter Alkalihydratlösung gelöst erhalten werden; es wird als schwarzes Schwefelmetall sogleich ausgeschieden durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Wasser oder von Alkohol, selbst durch Schwefelwasserstoffwasser, und durch Schwefelammonium, so wie durch Erwärmung mit gepulvertem Schwefel, weil diese das

freie Alkali in Schwefelmetall verwandeln, in welchem das Schwefelquecksilber nicht löslich ist. Aber vollständig kann dasselbe nur ausgeschieden werden, wenn man die Auflösung mit einer Säure übersättigt.

Durch Sublimation verwandelt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothes Schwefelquecksilber (Zinnober). Wenn das Sublimat oft noch schwarz erscheint, so giebt es doch beim Reiben ein rothes Pulver. Das rothe Schwefelquecksilber bildet sich auf nassem Wege, wenn man Quecksilber mit Schwefel oder Kalihydratlösung erhitzt, oft auch wenn man Quecksilberverbindungen, namentlich das Chlorid-Amid und das Jodid, mit gelbem Schwefelkalium oder Schwefelammonium behandelt. Sowohl das schwarze, als auch das rothe Schwefelquecksilber, sie mögen beide auf nassem oder trocknem Wege bereitet sein, widerstehen der Einwirkung der einfachen Säuren, der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auch beim Erhitzen mit den concentrirten Säuren, wodurch sie sich wesentlich von fast allen andern Schwefelmetallen unterscheiden. Von Königswasser hingegen wird es leicht zersetzt und beim Erhitzen, oft ohne einen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen, aufgelöst. Von gleicher Hartnäckigkeit sind auch die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit dem Chloride und mit Quecksilberoxydsalzen. Die letzteren Verbindungen werden indessen durch die Hydrate und selbst durch die Carbonate der Alkalien, durch letztere nur langsamer, schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen, zersetzt. Sie hinterlassen dann eine Mengung von Quecksilberoxyd und schwarzem Schwefelquecksilber ungelöst.

Metallisches Zink verhält sich gegen eine Quecksilberchloridauflösung ähnlich wie gegen eine Quecksilberoxydulauflösung (S. 320); denn das Quecksilber wird in Gestalt von grauen Kügelchen gefällt, und das Zink amalgamirt sich nicht. Hat man hingegen zu einer Quecksilberchloridauflösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird das in die Auflösung gelegte Zink sehr bald blank und glänzend. Es findet dabei keine Gasentwicklung statt; nur einige Gasblasen adhäriren beständig an der Oberfläche des amalgamirten Metalls. Das Quecksilber wird nur vollständig und erst nach langer Zeit aus der Auflösung gefällt. — Aehnlich wie Chlorwasserstoffsäure die Fällung des Quecksilbers durch Zink aus der Chloridauflösung verhindert oder erschwert, wirkt auch verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure; es scheidet sich hierbei Quecksilberchlorür ab, das durch Zink nicht verändert wird. — Das Quecksilberjodid wird bei Gegenwart von Wasser durch Zink vollständig zersetzt; bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird die Lösung des gebildeten Jodzinks mit der Zeit durch freies Jod gelblich; sehr bald geschieht dies bei Gegenwart von Salpetersäure. — Metallisches Kupfer verhält

sich gegen Quecksilberchloridlösung wie gegen die des Quecksilberoxyduls (S. 320).

Die Lösung des Quecksilberchlorids röthet das Lackmuspapier, doch nicht sehr stark. Setzt man aber zu der Lösung alkalische Chlormetalle, so läfst sie das Lackmuspapier unverändert.

Das Verhalten des Quecksilberbromids gegen Reagentien ist dem des Chlorids gröfstentheils ähnlich.

Das Verhalten des Quecksilberjodids ist S. 326 erörtert worden.

Verhalten des Quecksilbercyanids gegen Reagentien.

Die Lösung des Cyanids wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (rascher bei einem Zusatz von metallischem Eisen, aber nicht von Zink), mit Salpetersäure, besonders aber mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, indem Cyanwasserstoffsäure frei wird.

Bei erhöhter Temperatur wird das Quecksilbercyanid in Cyangas und in metallisches Quecksilber unter gleichzeitiger Abscheidung von braunem Paracyan zersetzt.

Die Lösung des Quecksilbercyanids wird durch Kali- oder Natronhydrat, durch Ammoniak, durch kohlensaure Alkalien, und durch kohlensaure Baryterde auch beim Erhitzen nicht verändert.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Lösung keine Fällung von Cyansilber. In concentrirten Lösungen setzt sich daraus eine schwerlösliche Doppelverbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Quecksilbercyanid krystallinisch ab. Aus der Lösung derselben scheidet Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ab; Kalihydrat so wie Ammoniak bringen darin einen weifsen Niederschlag hervor, letzterer ist löslich in einem Ueberschufs von Ammoniak.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so wie von Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag in der Quecksilbercyanidlösung. Kalihydrat bringt in diesen Lösungen nur dann einen gelben Niederschlsg von Quecksilberoxyd hervor, wenn das salpetersaure Quecksilberoxyd oder das Quecksilberchlorid im Ueberschufs vorhanden ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt, indem sich eine lösliche Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid bildet.

Chlor- und Bromnatrium verursachen keine Niederschläge, bilden aber lösliche Doppelsalze mit dem Quecksilbercyanid.

Jodkalium erzeugt nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. aus einer Verbindung beider Salze bestehend, die in vielem Wasser auflöslich ist. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und auch Essigsäure bringen in dieser Lösung einen zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor.

Chromsaures Kali erzeugt keinen Niederschlag.

Durch Zinnchlorür entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag, der beim Erhitzen bei Gegenwart von Säuren sich in metallisches Quecksilber verwandelt.

Kaliumeisencyanür bringt einen weifs-gelblichen krystallinischen Niederschlag hervor, eine Verbindung beider Salze, die in vielem Wasser löslich ist. In dieser Lösung bewirkt Kalihydrat keinen Niederschlag, aber Eisenchlorid erzeugt darin Berlinerblau, schwefelsaures Kupferoxyd rothbraunes Kupfereisencyanür, und Schwefelwasserstoffwasser schwarzes Schwefelquecksilber.

Kaliumeisencyanid erzeugt in der Quecksilbercyanidllösung keine Fällung.

Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium fällen aus einer Quecksilbercyanidlösung schwarzes Schwefelquecksilber; es fällt dasselbe gleich durch die ersten Mengen des Reagens, wenn auch ein grofser Ueberschufs von unzersetztem Quecksilbercyanid vorhanden ist, und es bildet sich keine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem Cyanide des Quecksilbers von weifser Farbe, wie dies sonst bei allen Verbindungen des Quecksilbers geschieht, welche dem Quecksilberoxyde entsprechen.

Die Lösung des Quecksilbercyanids läfst das Lackmuspapier unverändert.

Das Quecksilbercyanid löst Quecksilberoxyd auf, besonders beim Erhitzen; es scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd ab. In der Lösung derselben wird durch Kalihydrat das überschüssige Quecksilberoxyd nicht gefällt. Man unterscheidet diese Lösung von der des reinen Cyanids durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Dieselbe scheidet aus derselben einen gelblichen Niederschlag von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd-Oxydul ab, während sich das lösliche Salz von Quecksilbercyanid mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet.

Verhalten der Quecksilberoxydsalze gegen Reagentien.

Die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Sauerstoffsäuren unterscheiden sich in vieler Hinsicht, wie schon oben S. 323 angeführt, von der Lösung des Chlorids, und namentlich des Cyanids des Quecksilbers. Der wichtigste Unterschied ist der, dafs die Quecksilberoxydsalze durch Wasser zersetzt werden, indem sich basische Salze ausscheiden. Wie das Wasser, so verhalten sich andere schwache Basen gegen die Oxydsalze, während sie eine ähnliche Einwirkung auf Quecksilberchlorid- und -cyanid nicht auszuüben im Stande sind.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd kann durch wiederholtes Behandeln mit heifsem Wasser in rothes Quecksilberoxyd verwandelt werden, das nach dem Auswaschen keine Spur von Salpetersäure

mehr enthält. Es kann nur durch Zusetzen von Salpetersäure aufgelöst erhalten werden.

Die saure Lösung verhält sich gegen die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden, gegen Cyankalium, gegen Jodkalium*), gegen Kaliumeisencyanür und -cyanid, gegen Schwefelammonium und gegen Schwefelwasserstoffwasser**) wie eine Quecksilberchloridlösung.

Auch gegen eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron verhält sie sich ähnlich; die rothbraune Fällung besteht aus einem basischen Salze. Dahingegen erzeugen zweifach-kohlensaures Kali und Natron, auch in verdünnten Lösungen, sogleich einen rothbraunen Niederschlag. Kohlensaure Baryterde giebt sogleich einen rothbraunen Niederschlag von einem basischen Salze, und das Oxyd wird vollständig gefällt. Phosphorsaures Natron bildet, ungeachtet der freien Säure in der Lösung, sogleich einen weifsen Niederschlag, der aber wegen der freien Säure in einem Ueberschufs der Quecksilberoxydlösung nicht unlöslich ist. Eben so erzeugt Oxalsäure eine weifse Fällung von oxalsaurem Quecksilberoxyd; das Quecksilberoxyd kann durch Oxalsäure vollständig gefällt werden, und nur eine sehr grofse Menge von Salpetersäure kann den Niederschlag lösen. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Quecksilber metallisch aus der salpetersauren Oxydlösung. Phosphorichte Säure bildet nach einiger Zeit einen weifsen Niederschlag von phosphorichtsaurem Quecksilberoxyd, das sich aber beim Erwärmen sehr bald in metallisches Quecksilber verwandelt. Sättigt man die Säure mit Ammoniak, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag gefällt, der wesentlich aus metallischem Quecksilber besteht. Zinnchlorür erzeugt einen schwarzen Niederschlag, der erst durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure und Erhitzen sich in metallisches Quecksilber verwandelt.

Ammoniak in geringer Menge zu der salpetersauren Oxydlösung gesetzt, giebt einen weifsen Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure nicht löst; hat man hingegen viel Ammoniak hinzugefügt, durch welches der zuerst entstandene Niederschlag nicht aufgelöst wird, so wird derselbe durch Salpetersäure gelöst, jedoch etwas schwierig;

*) Die saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds löst sehr viel Quecksilberjodid auf, besonders beim Erhitzen.

**) Der weifse Niederschlag, welcher durch eine geringe Menge dieser beiden Reagentien entsteht, besteht aus einer Verbindung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber. Er setzt sich schneller ab, als die Fällung, die unter ähnlichen Umständen in der Quecksilberchloridlösung entsteht, verhält sich aber gegen Säuren und gegen Reagentien wie diese.

leicht hingegen ist der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure löslich. Hat man zu der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds sehr viel Salpetersäure gesetzt, so entsteht durch Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie Ammoniak.

Wird zu einer salpetersaurem Quecksilberoxydlösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so verhält sich die Lösung zu den Reagentien, wie eine Quecksilberchloridlösung, die freie Säure enthält.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird durch kaltes, schneller durch warmes Wasser in basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd von gelber Farbe verwandelt, welches durch kein Uebermaafs des Wassers weiter zerlegt wird. Das neutrale Salz löst sich nur dann zu einer klaren Flüssigkeit auf, wenn eine hinreichende Menge einer freien Säure hinzugefügt wird. Wählt man dazu verdünnte Schwefelsäure, so wird eine ziemlich bedeutende Menge davon erfordert. Eine solche Auflösung verhält sich gegen Reagentien ähnlich, wie die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, zu welcher man freie Salpetersäure hinzugefügt hat; nur hat die Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds eine weit gröfsere Neigung das gelbe basische Salz zu bilden, welches der Zersetzung durch Reagentien sehr widersteht. Dieses gelbe Salz scheidet sich schon durch blofses Erhitzen aus der mit freier Schwefelsäure versetzten Lösung aus; nach dem Erhalten löst es sich nicht wieder auf. Lösungen von neutralen schwefelsauren Alkalien und von schwefelsaurem Silberoxyd scheiden durch die Neigung derselben, saure Salze zu bilden, schon bei gewöhnlicher Temperatur das gelbe basische Salz aus; schneller geschieht dies beim Erhitzen. Auflösungen von Kalihydrat und einfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirken darin zuerst, wenn sie in solchen Mengen hinzugefügt werden, dafs die Säure noch etwas vorwaltet, eine gelbe Fällung von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd; nach der Uebersättigung wirken sie wie auf die salpetersaure Quecksilberverbindung, eben so verhält sich auch kohlensaure Baryterde. Ammoniak bringt in der schwefelsauren Quecksilberoxydauflösung wegen der grofsen Menge der freien Säure keine Fällung nach der Uebersättigung hervor. Auch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt aus derselben Ursache keinen Niederschlag; wohl aber eine Auflösung von Oxalsäure. Zinnchlorür giebt eine weifse schnell grau werdende Fällung, die dann aus metallischem Quecksilber besteht.

Gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser verhält sich die Auflösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds wie die des salpeter-

sauren. Durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure zur schwefelsauren Quecksilberoxydlösung wird dieselbe in Quecksilberchlorid verwandelt, und verhält sich zu den Reagentien wie dieses.

Da die Quecksilberoxydsalze durch Wasser zersetzt werden, so röthen sie alle stark das Lackmuspapier, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden.

Die Quecksilberoxydsalze werden bei erhöhter Temperatur zersetzt, manche erfordern jedoch eine ziemlich hohe Temperatur zur Zersetzung, wie z. B. das schwefelsaure Quecksilberoxyd. Das Verhalten des phosphorsauren Quecksilberoxyds ist schon S. 322 erörtert worden. Durch Erhitzen mit Soda oder mit Cyankalium wird aus allen das Quecksilber als Metall vollständig verflüchtigt, das auf die S. 16 u. 17 angeführte Weise erkannt werden kann.

Die Quecksilberoxydsalze und die meisten der ihnen analog zusammengesetzten Quecksilberverbindungen können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser erkannt und von den Salzen aller anderen Oxyde unterschieden werden. Auf trockenem Wege kann man sich leicht und sicher durch die Bildung der Quecksilberkugeln von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen. — Sind in einer Lösung Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul gemeinschaftlich enthalten, so überzeugt man sich von der Gegenwart beider, indem man die Lösung mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch das Oxydul als Chlorür abgeschieden wird. In der filtrirten Lösung findet man die Gegenwart des Oxyds durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch andere Reagentien.

Durch die Gegenwart solcher organischer Substanzen, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen, kann das Verhalten der Auflösungen des Quecksilberoxyds oder Quecksilberchlorids gegen die angeführten Reagentien sehr verändert werden, selbst wenn auch die Flüssigkeit dadurch gar nicht gefärbt ist. Enthält eine Quecksilberchlorid- oder Oxydlösung Zucker oder andere organische nicht flüchtige Substanzen, so wird in derselben durch überschüssig hinzugefügtes Kali- oder Natronhydrat oder auch durch kohlensaures Kali oder Natron nicht sogleich eine Fällung bewirkt, wenn die Auflösung nur wenig Quecksilber enthält; in einer concentrirten Auflösung desselben entsteht ein schmutzig-gelber Niederschlag, wenn die Menge der organischen Substanz nicht sehr bedeutend war. In beiden Fällen setzt sich jedoch nach längerer Zeit ein schwerer, schwarzer Niederschlag ab, der Quecksilberoxydul und sehr viel metallisches Quecksilber enthält. Durch Kochen wird dieser schwarze Niederschlag sogleich hervorgebracht. Ohne Zusatz von Alkali findet die Reduction zu metallischem Quecksilber nicht statt. Durch Ammoniak entsteht in solchen Quecksilberoxydauflösungen nur ein weifser Niederschlag, der

auch nach längerer Zeit weifs bleibt, und beim Kochen nur zum Theil eine schwarze Farbe erhält.

Man giebt häufig an, dafs durch Einwirkung von organischen Substanzen auf eine Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber erzeugt werde. Dies ist indessen nur selten der Fall. Denn vorzüglich nur beim Zusatz von Alkalien erfolgt eine Reduction des Quecksilberchlorids zu Oxydul und Metall. Oft bildet eine Quecksilberchloridauflösung weifse Niederschlage in Auflösungen organischer Substanzen, wie z. B. in einer Lösung von Eiweifs, aber diese bestehen gewöhnlich aus einer Verbindung der organischen Substanz mit entstandenem Quecksilberoxyd, und enthalten kein Quecksilberchlorür. Durch Zusatz von Alkali jedoch werden dieselben, besonders beim Erwärmen, zu Oxydul und Metall reducirt.

Wenn Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschusse zu Quecksilberoxydauflösungen, die organische Substanzen aufgelöst enthalten, gesetzt wird, so entsteht in manchen Fällen keine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber. Der entstehende Niederschlag ist oft je nach den verschiedenen organischen Substanzen gelb oder braun gefärbt, und wird erst durch Zusatz von Ammoniak schwarz. Aber selbst wenn sogleich eine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber entsteht, so ist diese in den dunkelgefärbten Flüssigkeiten gewöhnlich schwer zu bemerken. Um sich von der Gegenwart des Quecksilbers bestimmt zu überzeugen, mufs der Niederschlag des Schwefelquecksilbers filtrirt, getrocknet und zu metallischem Quecksilber reducirt werden.

Da aber bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen das Schwefelquecksilber lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben kann, und sich dann nur schwer oder oft auch gar nicht filtriren läfst, so mufs man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die organischen Substanzen in der Flüssigkeit ganz oder doch gröfstentheils durch Salpetersäure, oder besser durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zerstören.

Um eine geringe Menge Quecksilber in Flüssigkeiten zu entdecken, welche organische Substanzen enthalten, bedient man sich häufig eines blanken Kupferbleches, welches man in die Auflösung stellt. Die Flüssigkeit mufs etwas, aber nicht zu stark sauer sein; aber selbst aus einer alkalischen Flüssigkeit kann durch Kupfer das Quecksilber gefällt werden; übrigens kann die Auflösung ganz dunkel gefärbt sein und organische Substanzen jeglicher Art aufgelöst enthalten. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, wenn auch nur kleine Spuren von Quecksilber in der Auflösung enthalten sind, mit einem grauen Ueberzug, der, mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die durch geringes Erhitzen wieder ver-

schwindet. Wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers ganz aufserordentlich gering war, so ist die scheinbare Versilberung auf dem Kupfer weniger deutlich, da dann die eigenthümliche Farbe des Kupfers durchschimmert; in diesem Falle mufs man an einigen Stellen durch Erhitzen die Farbe des Kupfers wieder hervorbringen, wodurch dann die geringe Versilberung an den nicht erhitzten Stellen des Kupfers auffallender wird. Bei äufserst kleinen Mengen von Quecksilber ist indessen diese Methode der Erkennung keine vollkommen sichere. Sie ist es nur dann, wenn man das Quecksilber in Gestalt kleiner Kügelchen deutlich wahrnehmen kann, in welchem Fall es mit keinem andern Metalle zu verwechseln ist.

Man kann zwar von dem mit Quecksilber überzogenen Kupfer das Quecksilber durch Erhitzen sublimiren, das Kupfer kann dann aber nicht mit blanker Oberfläche zurückbleiben, wenn man etwas stark erhitzt, und der Zutritt der Luft nicht vollständig beim Erhitzen abgeschlossen ist. Es ist daher zweckmäfsiger, das Quecksilbsr sich auf Gold absetzen zu lassen, von dem man es durch Erhitzen verjagen kann, während das Gold dabei seinen metallischen Glanz behält. Man umwickelt einen dicken Golddraht, oder einen Streifen von Goldblech mit Stanniol und taucht das Ganze in die zu prüfende, mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzte, Flüssigkeit, oder in die breiartige Masse. Nach einiger Zeit, bei sehr kleinen Mengen von Quecksilber nach mehreren Stunden, giebt sich dann das Quecksilber dadurch zu erkennen, dafs es die Oberfläche des Goldes scheinbar versilbert. Wenn man darauf das Gold erhitzt, so überzeugt man sich von der Gegenwart des Quecksilbers durch dessen Verflüchtigung. Es ist aber zweckmäfsiger, statt des Zinnes einen Draht von reinem Eisen, weil dasselbe stärker wirkt, mit dem Golde zu verbinden.

Diese Reduction des Quecksilbers aus Flüssigkeiten kann angewandt werden, wenn dieselben organische Substanzen aufgelöst enthalten und ganz dunkel gefärbt sind. Eben so kann auf diese Weise die Gegenwart des Quecksilbers in Speisen und anderen festen Substanzen gefunden werden, wenn dieselben mit Wasser zu einem dünnen Brei gemengt, und vollkommen durchgeweicht sind. Man ist indessen in einem Irrthume, wenn man glaubt, dafs durch die erwähnte kleine galvanische Kette die kleinsten Mengen des Quecksilbers mit der gröfsten Sicherheit erkannt werden können. Die Bleichung des Goldes erfolgt zwar bei den kleinsten Mengen; wenn aber das Gold durch aufserordentlich kleine Mengen von Quecksilber gebleicht ist, so kann man oft, wenn man dasselbe in einem kleinem Kölbchen erhitzt, und es dadurch wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe erhalten hat, nicht mit Sicherheit im Halse kleine Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Besonders aber ist hervorzuheben, dafs auf die erwähnte Weise nicht

die ganze Menge des Quecksilbers, auch in sehr langer Zeit, aus einer Flüssigkeit ausgeschieden wird, wenn die Oberfläche des Goldbleches nicht sehr grofs ist; denn die Einwirkung hört fast ganz auf, wenn das Goldblech ganz mit Quecksilber überzogen ist. Es ist daher am besten, das Gold zum negativen Pol einer elektrischen Säule zu machen, und auf dasselbe das Quecksilber sich niederschlagen zu lassen. Man fügt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit oder zu der breiartigen Substanz etwas Chlorwasserstoffsäure und etwas Chlornatrium, und bringt sie in eine Platinschale, welche man mit dem positiven Pol einer elektrischen Säule verbindet. Den negativen Pol verbindet man mit einem Goldblech oder kleinem Goldstück (welches nicht zu viel Kupfer enthalten darf) und taucht dieses in den Inhalt der Platinschale. Man wendet nicht mehr als ein Element an, weil bei Anwendung von zwei und mehreren die Einwirkung mit Gasentwicklung an den Polen verknüpft ist, durch welche das feste Anlegen des Quecksilbers an das Gold verhindert wird. Man läfst das Ganze bei sehr kleinen Mengen von Quecksilber lange, mehrere Tage oder selbst eine Woche, in Berührung, nimmt darauf das scheinbar versilberte Gold heraus, spült es mit etwas Wasser ab, trocknet es zwischen Fliefspapier und bringt es in ein Reagensglas, in welchem man es vorsichtig erhitzt. Es bildet sich ein geringes graues Sublimat an den kälteren Theilen des Reagensglases, in welchem man deutlich mit Hülfe einer guten Lupe, auch bei der geringsten Menge, Quecksilberkügelchen erkennen kann, wenn man das Sublimat mit einem dünnen Glasstab berührt und reibt.

Man kann das geringe graue Sublimat durch eine sehr kleine Menge von Jod, das man als Dampf zu demselben leitet, in rothes oder gelbes Quecksilberjodid verwandeln, welches leichter zu erkennen ist (F. C. Schneider).

Diese Methode der Auffindung des Quecksilbers ist übrigens nur dann zweckmäfsig, wenn man geringe Spuren dieses Metalls erkennen will. Sie ist ferner nicht anwendbar, wenn, wie dies bisweilen bei gerichtlichen Untersuchungen verlangt wird, man annähernd die Menge des Quecksilbers bestimmen will. Denn das Metall wird, wenn man die elektrische Einwirkung der Säule auch länger als eine Woche fortsetzt, lange nicht vollständig ausgeschieden.

In diesen Fällen ist es zweckmäfsig, auf folgende Weise zu verfahren: Man trocknet die Substanz mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, bringt sie in eine Retorte, an welcher eine Vorlage angebracht ist und erhitzt nach und nach die Retorte so stark, dafs der Boden derselben glühend wird. Die Masse steigt gewöhnlich bedeutend, und man mufs daher sehr darauf achten, dafs sie nicht übersteigt. Nach dem Erkalten sprengt man den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung derselben

ab, und theilt ihn der Länge nach ebenfalls durch Sprengen mit einer Sprengkohle. Die innere Seite des Halses ist mit zähem braunen empyreumatischen Oele bedeckt. Ungefähr einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt sind dann Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Am sichersten erkennt man dieselben, wenn man mit dem Finger auf der Stelle streicht, wo man die Quecksilberkügelchen zu sehen glaubt; auf dem Finger kann man dann schon durch das bloſse Auge, oder besser durch die Lupe, die Kügelchen des Quecksilbers leicht erkennen. Es ist dies nöthig, weil man bei nicht gehöriger Erfahrung leicht kleine Luftbläschen in dem zähen Oele auf dem Glase für Quecksilberkügelchen halten kann. Man zerschneidet dann den Hals der Retorte und löst das empyreumatische Oel mit dem Quecksilber, so wie den Inhalt der Vorlage, in Salpetersäure, in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali auf. Aus der verdünnten Flüssigkeit fällt man durch Schwefelwasserstoffwasser das Quecksilber als Schwefelquecksilber, das man seiner Menge nach bestimmen kann. — Diese Methode ist zweckmäſsiger als die, die Substanz unmittelbar zu oxydiren, welche nur dann anzuwenden ist, wenn man sich nicht Retorten von etwas schwer schmelzbarem Glase verschaffen kann.

Bei gerichtlichen Untersuchungen ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob Quecksilber als giftiges Chlorid, oder als mehr unschädliches Chlorür mit der organischen Substanz gemengt ist. In vielen Fällen kann man, um die Gegenwart des Quecksilberchlorids zu erkennen, die Substanz mit Wasser oder mit Alkohol ausziehen. Man wendet zum Ausziehen Wasser (das man mit Chlornatrium versetzen kann) oder Alkohol an, je nachdem die organische Substanz in Wasser oder in Alkohol unlöslich oder sehr schwer löslich ist. Da die Doppelverbindungen des Chlorids mit alkalischen Chlormetallen nicht gut in Aether (wohl aber in etwas Wasser haltigem Alkohol) löslich sind, so darf dieser nicht angewandt werden.

XXXI. Silber Ag.

Das Silber hat eine silberweiſse Farbe; es ist stark metallisch glänzend, sehr geschmeidig, etwas härter als Gold, aber bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar als dieses. Es wird an der Luft bei keiner Temperatur oxydirt, doch nimmt es in geschmolzenem Zustande Sauerstoff aus der Luft auf, der aber beim Erkalten des Metalls entweicht, und das Spratzen des Silbers verursacht. Vor dem Löthrohre auf Kohle geschmolzen, beschlägt es dieselbe schwach dunkelroth. Sein specifisches Gewicht ist 10,4 bis 10,5.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber auch beim Erhitzen nur auf der Oberfläche an, und verwandelt es in Chlorsil-

ber; die Menge des entstehenden Chlorsilbers ist immer aufserordentlich gering. Durch Schmelzen des metallischen Silbers mit Chlornatrium wird das Silber zum Theil in Chlorsilber verwandelt, das sich mit dem alkalischen Chlormetall verbindet. Durch Wasser, das dadurch keine alkalische Reaction annimmt, scheidet sich das Chlorsilber ab, während sich das alkalische Chlormetall auflöst. — Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure löst sich das Silber unter Wasserstoffgas-Entwicklung auf; die Lösung läfst beim Verdünnen mit Wasser das aufgelöste Silber als Jodsilber fallen. In verdünnter Jodwasserstoffsäure ist das metallische Silber nicht löslich. Eine concentrirte Lösung von Jodkalium verwandelt beim Erhitzen metallisches Silber in Jodsilber, das sich in überschüssigem Jodkalium auflöst, und durch Zusetzen von Wasser gefällt werden kann. Salpetersäure greift das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur an und löst es auf; die Auflösung enthält Silberoxyd. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; concentrirte Schwefelsäure verwandelt aber das Silber beim Erhitzen unter Entwicklung von schweflichter Säure in schwefelsaures Silberoxyd. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali, oder durch Schmelzen mit reinen Alkalien beim Zutritt der Luft wird das reine Silber nicht oxydirt und angegriffen; aber beim öfteren Schmelzen der ätzenden Alkalien in Silbertiegeln wird das Silber spröde und brüchig. — Wenn Silber mit vielem Golde legirt ist, so dafs letzteres mehr als ein Viertel der Legirung ausmacht, so löst sich das Silber nicht vollständig in Salpetersäure auf. Erhitzt man aber eine solche Legirung mit concentrirter Schwefelsäure, oder schmelzt sie mit saurem schwefelsauren Kali, so löst sich das Silber unter Zurücklassung von Gold auf. Schmelzt man eine solche Legirung mit so viel Silber zusammen, dafs das Gold in der entstandenen Legirung nur den vierten Theil beträgt, so kann das Silber vollständig vom Golde durch Salpetersäure getrennt werden.

Silberoxydul Ag^2O.

Es entsteht durch den Einflufs von mehreren reducirenden Reagentien auf Silberoxydlösungen, kann aber schwer rein erhalten werden, indem es bei seiner Bildung theils mit den entstandenen höher oxydirten Metalloxyden, theils mit dem schon vorhandenen salzartige Verbindungen bildet, aus welchen es nicht oder schwer darzustellen ist. Das Silberoxydul sowohl, wie seine Verbindungen zeichnen sich durch eine tief schwarze Farbe aus. Mit einem harten Körper gerieben, geben sie oft einen metallischen Strich von messinggelber Farbe. Durch den Einflufs von Säuren wird das Silberoxydul in Silberoxyd und in metallisches Silber zersetzt. Verdünntes Ammoniak löst es nicht auf, wodurch es sich wesentlich von dem Silberoxyd unterscheidet; durch

höhere Temperatur wird es leicht in metallisches Silber verwandelt. Bei den Reactionen des Silberoxyds ist weiter unten der Entstehung des Silberoxyduls oft Erwähnung geschehen.

Silberoxyd AgO.

In reinem Zustande bildet das Silberoxyd ein graubraunes Pulver, welches im Sonnenlicht sich schwarz färbt. Es löst sich leicht in Salpetersäure und einigen anderen Säuren auf. In feuchtem Zustande ist es in reinem Wasser etwas auflöslich, und ertheilt demselben eine alkalische Reaction. Es bildet keine Verbindung mit Wasser, zieht aus der Luft Kohlensäure an, und fängt schon bei einer Temperatur von 250° an, seinen Sauerstoff zu verlieren und sich in metallisches Silber zu verwandeln. — Die Salze des Silberoxyds sind gröfstentheils farblos, wenn sie nicht eine färbende Säure enthalten. Mehrere werden aber durch Sonnenlicht geschwärzt; gegen dasselbe geschützt, behalten sie ihre weifse Farbe; einige Silberoxydsalze, wie z. B. das salpetersaure Silberoxyd, verändern sich nicht durch Sonnenlicht, wenn sie vollkommen gegen Staub und andere fremde Einflüsse geschützt werden.

Die Silberoxydsalze haben einen höchst unangenehmen metallischen Geschmack. Wird feuchtes Silberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak erhitzt, so wird es etwas langsam unter Ammoniakentwicklung darin gelöst. Leichter lösen sich kohlensaures und borsaures Silberoxyd darin auf.

Das wichtigste Reagens für die Lösungen des Silberoxyds ist Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe bringt, so wie die Lösungen der Chlormetalle, selbst in den verdünntesten Silberoxydlösungen einen weifsen Niederschlag hervor. Wenn die Lösung nur sehr wenig Silberoxyd enthält, so entsteht nur eine weifse Opalisirung; bei gröfseren Mengen aber wird der Niederschlag durch Umrühren käseartig flockig, und setzt sich beim Umschütteln gut ab. In verdünnten Säuren ist der Niederschlag unlöslich. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorsilber sehr langsam und nur theilweise zersetzt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Lösungen von Chlormetallen können kleine Mengen von Chlorsilber, besonders von frisch gefälltem, namentlich beim Erhitzen, vollständig auflösen*); durch Zusetzen von vielem Wasser wird indessen das gelöste Chlorsilber vollständig niedergeschlagen. Von Kali- und Natronhydrat wird das Chlor-

*) Läfst man auf metallischem Silber eine concentrirte Lösung von Chlorammonium eintrocknen, so bildet sich unter Verflüchtigung von etwas Ammoniak eine Verbindung von Chlorammonium mit Chlorsilber, in welcher das Chlorsilber durch das metallische Silber in Chlorür verwandelt wird. Spült man das Salz mit Wasser ab, so bleibt ein tief schwarzer Fleck; ein Verhalten, das für das Silber sehr charakteristisch ist.

silber, auch in feuchtem frisch gefälltem Zustande, bei gewöhnlicher Temperatur nicht bedeutend verändert, aber nach längerer Zeit, schneller beim Kochen, wird es theilweise zersetzt. Durch kohlensaures Kali und Natron hingegen wird das Chlorsilber selbst beim Kochen gar nicht oder nur höchst unbedeutend zersetzt. Durch Glühen aber von Chlorsilber mit wasserfreiem kohlensauren Alkali wird ersteres unter Entwicklung von Sauerstoff und Kohlensäure in metallisches Silber verwandelt. Ammoniak löst das gefällte Chlorsilber vollständig auf; durch Uebersättigung vermittelst Säuren wird es aus dieser Auflösung wiederum vollständig gefällt. Kohlensaures Ammoniak verhält sich eben so. — Bei erhöhter Temperatur schmilzt das Chlorsilber, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu verändern, zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hellgelblichen Masse erstarrt, welche sich wie Horn mit dem Messer schneiden läfst. — Dem Licht, besonders aber dem Sonnenlicht, ausgesetzt, verliert das Chlorsilber schnell seine weifse Farbe, wird auf der Oberfläche violett und in Silberchlorür verwandelt*). Durch Beimengung einer sehr kleinen Menge von Quecksilberchlorür verliert das Chlorsilber die Eigenschaft durch das Licht gefärbt zu werden.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Silberoxydsalze einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor, das im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, aber durch hinzugefügtes Ammoniak aufgelöst wird. — Durch Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag schwarz, verändert sich aber dadurch nicht in seiner Zusammensetzung, und nur wenig in seinen Eigenschaften.

Ammoniak bewirkt, in sehr kleiner Menge zu Auflösungen von neutralen Silberoxydsalzen gesetzt, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, der mit grofser Leichtigkeit durch mehr Ammoniak aufgelöst wird. Enthält die Silberoxydauflösung freie Säure, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag. — In einer Silberoxydauflösung, zu der Ammoniak im Ueberschufs gesetzt ist, bewirkt eine Auflösung von Kalihydrat einen weifsen Niederschlag, wenn der Ueberschufs des Ammoniaks nur gering war.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von neutralem kohlensauren Silberoxyd, das in Ammoniak auflöslich ist. Es ist im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich. Die weifse

*) Setzt man eine nicht unbedeutende Menge von frisch gefälltem Chlorsilber, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, in einer mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte unter öfterem Umschütteln (damit die Oberfläche des Chlorsilbers sich oft erneuert) aus, so wird in dem Maafse, als sich das Chlorsilber färbt, so viel Chlor frei, dafs es den leeren Raum der Flasche gelbgrün färbt.

Farbe des Niederschlags wird nach kurzer Zeit gelblich, aber sonst selbst durch längeres Kochen nicht verändert, wenn nicht ein Ueberschufs des kohlensauren Alkalis hinzugefügt ist. In diesem Falle wird beim Erhitzen dem kohlensauren Silberoxyd Kohlensäure entzogen, und der Niederschlag wird schmutzig braun, und endlich bei einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels und bei längerem Kochen ganz schwarz.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd.

Eine Auflösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure bringt in den Silberoxydauflösungen einen weifsen käseartigen Niederschlag von Cyansilber hervor, das sich in einem Ueberschufs von Cyankalium auflöst. In dieser Auflösung erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, und Säuren eine Fällung von weifsem Cyansilber, das in überschüssiger Säure nicht auflöslich, in Ammoniak aber auflöslich ist. Dem Licht ausgesetzt, verändert das Cyansilber nur äufserst langsam auf der Oberfläche seine Farbe. Es verwandelt sich aber sogleich durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber, ohne sich in seinem äufsern Ansehn zu verändern, wird dann aber durch das Licht schnell violett gefärbt. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Cyansilber vollständig zersetzt und aufgelöst. — Durch Schmelzen mit Cyankalium wird das Silber aus allen seinen Verbindungen zu Metall reducirt. Wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt das Silber ungelöst zurück; durch längeres Stehen kann sich aber ein Theil desselben in der Flüssigkeit wieder auflösen. Schwefelsaures Silberoxyd wird unter Bildung von Rhodankalium zersetzt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Silberoxydauflösungen einen gelblich weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von dreibasischem phosphorsauren Silberoxyd; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Es ist in Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich, aber durch Sättigung sowohl der Säure mit Ammoniak als auch der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure erscheint es mit seiner gelben Farbe wieder. Auch in Essigsäure ist das phosphorsaure Silberoxyd löslich, jedoch nur wenig. — War das phosphorsaure Natron vor dem Versuche geglüht, so bewirkt die Auflösung in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, wie dies weiter unten bei der Phosphorsäure erörtert ist. — Wird Silber-

oxyd oder salpetersaures Silberoxyd mit syrupartiger Phosphorsäure mäfsig erhitzt, aber doch so, dafs die Phosphorsäure eben anfängt sich zu verflüchtigen, so erhält man eine sehr schwach gelblich gefärbte Masse, die mit Wasser eine farblose Lösung giebt. Durch Sättigung mit Ammoniak entsteht darin ein gelber Niederschlag von dreibasischem phosphorsaurem Silberoxyd. Hat man aber die Phosphorsäure mit dem Silberoxyd bis zum Rothglühen erhitzt, so erhält man eine farblose Masse, deren farblose Lösung beim Sättigen mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag giebt. Chlorsilber wird beim Erhitzen mit syrupartiger Phosphorsäure nicht angegriffen; nur Spuren werden davon gelöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd hervor, das in Ammoniak auflöslich, in Salpetersäure indessen schwer löslich ist. Das Silberoxyd wird durch Oxalsäure, so wie durch neutrale und saure oxalsaure Alkalien fast ganz vollständig gefällt.

Eine Lösung von Jodkalium bringt in Silberoxydlösungen einen schwach gelblichen Niederschlag von Jodsilber hervor. Dasselbe ist in Ammoniak nur sehr unbedeutend löslich, wird aber durch Aufnahme von Ammoniak weifs; durch Waschen mit Wasser wird indessen die gelbliche Farbe wieder hergestellt. In einem Ueberschufs von Jodkalium ist das Jodsilber etwas löslicher als in Ammoniak; durch Wasser wird das gelöste Jodsilber gefällt. Auch in einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ist das Jodsilber etwas löslich; kann aber durch Wasser aus der Lösung gefällt werden. Durch Chlorgas, oder durch Chlorwasser wird das Jodsilber in Chlorsilber verwandelt; durch Chlorwasserstoffsäure aber geschieht dies nicht. Beim Erhitzen kann sich freilich eine kleine Menge von Jodsilber in der Säure auflösen, die aber durch Zusetzen von Wasser als Jodsilber wiederum aus der Lösung gefällt wird. Eben so wenig wird das Jodsilber durch alkalische Chlormetalle zersetzt; wenn man hingegen Chlorsilber mit einer Lösung von Jodkalium übergiefst, so bildet sich Jodsilber und Chlorkalium. — In verdünnten Säuren ist das Jodsilber wie das Chlorsilber nicht löslich.

Eine Lösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht zu verdünnten Silberoxydlösungen einen dunkelrothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, das in Ammoniak und in Salpetersäure *), so wie auch in sehr vielem Wasser löslich ist.

*) Fügt man zu einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali freie Salpetersäure und betröpfelt mit der Mischung metallisches Silber (das mit Kupfer legirt sein kann), so bildet sich auf demselben rothbraunes chromsaures Silberoxyd, das leicht als solches erkannt werden kann. Durch diese Probe kann augenblicklich das Silber von Legirungen unterschieden werden, die kein Silber enthalten und hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit mit dem Silber haben, wie z. B. vom sogenannten Neusilber.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt in neutralen Silberoxydlösungen einen graulich-weifsen Niederschlag von metallischem Silber; hat man eine sehr kleine Menge von verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, so erscheint das gefällte Silber ganz weifs. Bei verdünnten Lösungen erfolgt die Ausscheidung des Silbers nicht sogleich, und um so langsamer, je verdünnter sie sind. Durch die Reduction des Silbers bildet sich Eisenoxyd. Wird das Ganze gekocht, so wird basisches Eisenoxydsalz gefällt, und das um so mehr, je verdünnter die Lösung ist; zugleich kann dann aber durch die frei werdende Salpetersäure Silber wieder gelöst werden. — Fügt man aber zu einer Lösung von salpetersaurem Silber so viel Ammoniak, dafs die geringe Menge des ausgeschiedenen Silberoxyds wieder aufgelöst wird, und tröpfelt in diese Lösung die des schwefelsauren Eisenoxyduls, so bildet sich sogleich ein tief schwarzer Niederschlag von einer äufserst stark färbenden Kraft, so dafs auf diese Weise die kleinsten Mengen von Silberoxyd, so wie andrerseits von Eisenoxydul aufgefunden werden können. Der Niederschlag ist eine Verbindung von Eisenoxyd mit Silberoxydul und Eisenoxydul. Zu seiner Erzeugung kann man statt des Ammoniaks andere lösliche Basen anwenden. Sind Silberoxyd und Eisenoxydul mit schwachen Säuren, wie z. B. mit Essigsäure verbunden, so entsteht der schwarze Niederschlag schon beim Zusammenbringen der Lösungen, wird aber durch etwas Ammoniak vermehrt *). — Frisch gefälltes Chlorsilber wird durch eine neutrale Eisenoxydullösung nicht verändert.

Durch Zinnchlorür erhält man in Silberoxydlösungen zuerst einen weifsen Niederschlag, der bald braunschwarz oder schwarz durch Bildung von Silberoxydul wird. Fügt man eine Lösung von Zinnchlorür in Kalihydrat sehr allmählig zu einer Silberoxydlösung, so erhält man zuerst einen rein schwarzen Niederschlag, der Silberoxydul enthält; durch mehr Zinnchlorür entsteht ein Gemenge von Silber und Chlorsilber.

Phosphorichte Säure, wenn sie verdünnt ist, trübt zuerst die salpetersaure Silberoxydlösung nicht, bald bildet sich indessen ein brauner und dann ein schwarzer Niederschlag, der Silberoxydul enthält. Beim Erhitzen erfolgen diese Erscheinungen weit schneller, und dann kann sich auch das Silber zu Metall reduciren und auf die Wände des Gefäfses einen metallischen Ueberzug bilden. — Sättigt man die phosphorichte Säure mit Ammoniak, so bildet sich zuerst ein weifser

*) Auf ähnliche Weise verhält sich schwefelsaures Manganoxydul gegen eine Silberoxydlösung, nur erzeugt sich die schwarze Fällung von Manganoxyd-Silberoxydul gewöhnlich etwas später. Noch später erfolgt die schwarze Verbindung von Kobaltsuperoxyd-Silberoxydul bei Anwendung von schwefelsaurem Kobaltoxyd.

Niederschlag von phosphorichtsaurem Silberoxyd, das sich schnell bräunt und tief schwarz wird. Uebersättigt man die phosphorichte Säure mit Kalihydrat, so fällt zuerst nur gelbbraunes Silberoxyd nieder, das sich vollständig in Ammoniak löst, aber nach längerer Zeit schwarz und in Ammoniak unlöslich wird; Erhitzen beschleunigt diese Erscheinungen, doch kann dadurch der gröfste Theil des Silberoxyduls zu metallischem Silber reducirt werden.

Das Verhalten der antimonichten und der arsenichten Säure gegen Silberoxydlösungen ist weiter unten bei den Reactionen des Antimons und des Arseniks beschrieben.

Kohlensaure Baryterde fällt aus den Silberoxydauflösungen das Oxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen.

Salpetrichtsaures Kali erzeugt in nicht zu verdünnten Silberoxydlösungen einen krystallinischen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Durch vieles Wasser wird er gelöst.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Silbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Silberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Silbereisencyanid, der in seinem Aeufsern Aehnlichkeit mit dem Niederschlage des Eisenoxydhydrats hat.

Gerbsäure bringt in Silberoxydauflösungen sogleich keine Fällung hervor; nach längerer Zeit oder beim Erhitzen sogleich, wird aus der Auflösung das Silber metallisch als schwarzes Pulver abgeschieden, oder überzieht als schwarze metallisch-glänzende Haut die Wände des Glases. Pyrogallussäure erzeugt sogleich eine Reduction des Silberoxyds; es bildet sich ein schwarzer Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser giebt in neutralen, sauren und ammoniakalischen Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber. Die geringsten Mengen von aufgelöstem Silberoxyd können durch dieses Reagens angezeigt werden. Der Niederschlag bleibt sehr lange suspendirt, so dafs er nicht gut filtrirt werden kann. Indessen durch Zusetzen von Ammoniak, von irgend einer freien Säure, so wie von Salzlösungen jeglicher Art, kann die Abscheidung des Schwefelsilbers bewirkt, und dasselbe leicht filtrirt werden.

Schwefelammonium giebt in Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels und in Ammoniak unauflöslich ist.

Metallisches Zink schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Zunächst dem Zink ist das reducirte Silber schwarz, entfernt davon weifs. Auch Chlorsilber wird selbst in geschmolzenem

Zustande bei Gegenwart von Wasser durch Zink zu metallischem Silber reducirt. Metallisches Eisen reducirt nicht die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, wohl aber das Chlorsilber, auch das geschmolzene. — Auch metallisches Kupfer und selbst Quecksilber reduciren das Silber aus seinen Lösungen; letzteres bildet damit ein Amalgam.

Das Silberoxyd ist eine sehr starke Base. Die Lösungen der neutralen Salze des Silberoxyds, auch mit den stärksten Säuren, lassen daher das Lackmuspapier unverändert. Das Silberoxyd, namentlich in frisch gefälltem und feuchtem Zustande, scheidet die meisten andern Basen aus ihren Verbindungen mit Säuren aus. Aber wegen der großen Verwandtschaft des Silbers zum Chlor können auch stärkere Basen, wenn sie an Chlorwasserstoffsäure gebunden sind, durch Silberoxyd frei werden. Wird daher die Lösung von Chlorkalium oder Chlorcalcium mit feuchtem Silberoxyd in Berührung gebracht, so bildet sich Chlorsilber und Kali- oder Kalkerdehydrat, und die Zersetzung kann bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige sein; wird das Ganze aber gekocht, so wird wiederum Chlorkalium oder Chlorcalcium gebildet. Kohlensaures Silberoxyd zersetzt die Lösung des Chlorkaliums und Chlorcalciums vollständiger, da das kohlensaure Kali und die kohlensaure Kalkerde das Chlorsilber nur höchst unbedeutend angreifen. Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden. Am vollständigsten und leicht werden durch das feuchte Silberoxyd alle Sesquioxyde gefällt, nicht bloſs aus den Lösungen ihrer Chlorverbindungen, sondern auch aus denen ihrer Sauerstoffsalze. Von den Isoxyden werden Quecksilberoxyd, Kupferoxyd *), Zinkoxyd vollständig, theilweise und unvollständig Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Nickeloxyd und Yttererde gefällt; Magnesia gar nicht, diese fällt hingegen das Silberoxyd.

Die weiſsen oder wenig gefärbten Niederschläge des Silbers zeichnen sich dadurch noch besonders aus, daſs sie sich sehr bald auf der Oberfläche dunkel färben, wenn sie, besonders in feuchtem Zustande, dem Licht ausgesetzt werden. Es ist schon früher angeführt, daſs dies besonders beim Chlorsilber der Fall ist, wenig und fast gar nicht beim Jod- und Cyansilber, so wie bei dem phosphorsauren Silberoxyd.

Obgleich das Silberoxyd schon lange unter der dunkelsten Rothglühhitze den Sauerstoff verliert, so widerstehen doch die Verbindungen des Silberoxyds mit starken Säuren hartnäckiger der Zersetzung durch erhöhte Temperatur, als die Verbindungen anderer Basen, die durch erhöhte Temperatur ihren Sauerstoff gar nicht oder nur theilweise verlieren, mit denselben Säuren, weil diese Oxyde minder starke Basen sind als das Silberoxyd. So wird das schwefelsaure Silberoxyd

*) Durch Silberoxyd kann man daher aus der Lösung des kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure alles Kupferoxyd fällen.

bei solchen Temperaturen noch nicht zersetzt, bei welchen die meisten der anderen schwefelsauren Metalloxyde eine Zersetzung erleiden. Auch selbst das salpetersaure Silberoxyd verliert die Salpetersäure erst bei höherer Temperatur als die meisten der anderen salpetersauren Metalloxyde*). Wenn man aber das Silberoxydsalz durch erhöhte Temperatur zersetzt hat, so bleibt metallisches Silber zurück. Ist das Silberoxyd mit sehr schwachen und sehr flüchtigen Säuren verbunden, so verliert es seinen Sauerstoffgehalt fast gleichzeitig mit der Säure; so verwandelt sich das kohlensaure Silberoxyd schon bei 250° in metallisches Silber.

Das Silberoxyd bildet mit vielen Säuren unlösliche oder schwerlösliche Salze, die oft eine charakteristische Farbe haben. Sie sind theils löslich, theils un- oder schwerlöslich in Salpetersäure und in Ammoniak, weshalb das salpetersaure Silberoxyd sich vortrefflich zur Erkennung vieler Säuren eignet, wie dies schon S. 145 bis S. 151 ausführlich erörtert ist.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Silberoxydsalze sehr bald zu metallischem Silber reduciren, besonders wenn sie vorher mit Soda gemengt sind; hierdurch können sie leicht erkannt werden. In Borax auf Platindraht in der äufseren Flamme werden die Silberoxydverbindungen und das Silberoxyd, so wie auch selbst das metallische Silber, zum Theil aufgelöst, zum Theil auch reducirt. Das Glas wird je nach der Menge des aufgelösten Oxyds milchweifs oder opalartig. In der inneren Flamme wird das Oxyd reducirt. — In Phosphorsalz geben sie auf Platindraht in der äufseren Flamme ein gelbliches Glas, das von einem gröfseren Silbergehalte opalfarben wird, und beim Tageslicht gelblich, beim Kerzenlicht röthlich aussieht.

Die Silberlösungen können also sehr leicht an dem Niederschlage erkannt werden, der in ihnen durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird. Das Silberoxyd kann in dieser Hinsicht nur mit dem Quecksilberoxydul, weniger mit dem Bleioxyd, verwechselt werden; es unterscheidet sich aber von diesen durch seine Löslichkeit in Ammoniak.

Silbersuperoxyd AgO^2.

Es kann nur durch den Einflufs der elektrischen Säule aus Silberoxydlösungen erhalten werden, indem es dann als kleine Krystalle von schwarzgrauer Farbe und von Metallglanz sich an den positiven Pol absetzt. Durch Reiben oder durch Drücken mit einem harten Körper nimmt es keinen Metallglanz an.

Das Silbersuperoxyd erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur un-

*) Man kann deshalb das salpetersaure Silberoxyd von mehreren anderen Metalloxyden, namentlich vom Kupferoxyd, trennen, indem man die salpetersauren Salze bei einer Temperatur schmelzt, bei welcher das salpetersaure Silberoxyd noch unzersetzt bleibt.

verändert. Durch kochendes Wasser wird es nur in einem sehr geringen Maafse zersetzt, indem dabei etwas Sauerstoff frei wird. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es sogleich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter starker Chlorentwicklung in Chlorsilber verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht eine dunkel schwarzgrüne Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr lange fast unzersetzt erhält, aber doch einen Ozongeruch zeigt. Bei gelindem Erhitzen, so wie durch Verdünnung mit Wasser, wird sie unter Sauerstoffentwicklung entfärbt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht bildet mit dem Superoxyde eine dunkelrothbraune, sehr lange unzersetzt bleibende Lösung, die beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung entfärbt wird. Vermischt man die Lösung mit vielem Wasser, so scheidet sich schwarzes Superoxyd aus, das sich indessen sehr bald in der sauren Flüssigkeit auflöst. Auch wenn man die salpetersaure Lösung in sehr verdünntes Ammoniak tröpfelt, entsteht eine vorübergehende Ausscheidung des schwarzen Superoxyds, sodann aber schnell eine vollständige Lösung. Bringt man die gefärbte Lösung in concentrirtes Ammoniak, so wird dasselbe trübe durch eine Menge sich entwickelnder kleiner Gasblasen von Stickstoffgas, und es erfolgt eine Lösung ohne vorübergehende Ausscheidung des Superoxyds. Giefst man die salpetersaure Lösung in eine mäfsig verdünnte Lösung von Kalihydrat, so scheidet sich schwarzes Superoxyd aus, das sich in der alkalischen Lösung unzersetzt erhält*). Kohlensaures Natron fällt aus der salpetersauren Lösung des Superoxyds kohlensaures Silberoxyd; Lösungen von phosphorsaurem Natron und von chromsaurem Kali, welche mit etwas Kalihydrat versetzt sind, fällen nur gelbes phosphorsaures und rothbraunes chromsaures Silberoxyd. — Syrupartige Phosphorsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur das Superoxyd nicht, bei gelindem Erwärmen aber unter Sauerstoffentwicklung auf; die Lösung ist sogleich farblos. Beim Erwärmen mit Oxalsäure entsteht unter Entweichen von Kohlensäure oxalsaures Silberoxyd; Essigsäure greift das Superoxyd sehr wenig an.

Beim Erhitzen bis 110° verwandelt sich das Superoxyd unter starker wirbelnder Bewegung und unter Sauerstoffentwicklung in Silberoxyd, das bei stärkerer Erhitzung metallisches Silber hinterläfst. Ist das Superoxyd aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bereitet worden, so besteht der beim geringen Erhitzen erhaltene Rückstand aus Silberoxyd mit etwas salpetersaurem Silberoxyd, und entwickelt daher beim Erhitzen röthliche Dämpfe. — Von Wasserstoffgas wird das Superoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt, wohl aber bei dem gelindesten Erhitzen unter schwacher Explosion.

*) Bei nicht gehöriger Vorsicht scheidet sich nicht Superoxyd, sondern gelbbraunes Silberoxyd aus.

XXXII. Palladium Pd.

In compactem Zustande ähnelt das Palladium dem Platin, doch hat es ein weit geringeres specifisches Gewicht, nämlich von 11,3 bis 11,8. Es ist dehnbar, läfst sich schweifsen, ist leichter schmelzbar als das Platin und kann auch leichter zum Spratzen gebracht werden. Es entwickelt sich der Sauerstoff erst dann, wenn die Oberfläche des Metalls bereits erstarrt ist, und deshalb ist ein Gufsstück von Palladium in Folge des Spratzens im Innern voll Höhlungen, während an seiner Oberfläche nichts Unregelmäfsiges wahrzunehmen ist. Das Palladium verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unter Ausstofsung grünlicher Dämpfe (Déville). Erhitzt man das Palladium beim Zutritt der Luft bis zum anfangenden Glühen, so läuft es blau an; diese Veränderung erstreckt sich aber nur auf die Oberfläche, das Metall nimmt dadurch nur etwas an Gewicht zu. Wird ein Strom von Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur über das blauangelaufene Palladium geleitet, so wird es dadurch in wenigen Augenblicken reducirt; dabei erwärmt es sich so, dafs alles bei der Reduction erzeugte Wasser sich vollständig verflüchtigt. Wenn ein Stück metallischen Palladiums, am besten etwas fein zertheiltes und zusammengesintertes, mit einer Pincette mit Platinspitzen in die innere Weingeistflamme gebracht wird, so nimmt es Kohle auf, ohne glühend zu werden; zieht man es darauf schnell heraus, so fängt es an der Luft an, stark zu glühen, bis die Kohle verbrannt ist, worauf reines Palladium zurückbleibt *).

Das Palladium wird durch starkes Erhitzen mit Salpetersäure aufgelöst, besonders wenn dieselbe salpetrichte Säure enthält. Aufser dem Palladium ist von den sogenannten Platinmetallen noch das Osmium in dieser Säure löslich. Die Einwirkung einer Salpetersäure von dem spec. Gewicht 1,2 auf Palladium ist übrigens nur eine geringe; auch durch längeres Erhitzen löst sich darin nur wenig auf. Eine Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,35 löst hingegen beim Erwärmen das Palladium schneller auf, beinahe so schnell wie Königswasser; es unterscheidet sich hierdurch das Palladium wesentlich vom Platin. Die Auflösung enthält Palladiumoxydul, und hat eine ähnliche, jedoch weit dunklere Farbe, wie die Auflösung des Platins in Königswasser. Von Chlorwasserstoffsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das Palladium fast gar nicht, oder in einem höchst unbedeutenden Grade aufgelöst. Dagegen kann concentrirte (aber nicht verdünnte) Jodwasserstoffsäure das Palladium lösen; die Lösung hat

*) Da Platinschwamm, auf dieselbe Weise behandelt, nicht ins Glühen kommt, wenn er an die Luft gebracht wird, so können auf diese Weise Palladium- und Platinschwamm unterschieden werden.

eine sehr dunkelbraune Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls beim Sieden Palladium auf. Königswasser löst es leichter auf; die Auflösung enthält indessen nur Palladiumchlorür und salpetersaures Oxydul. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder mit salpetersaurem Kali wird das Palladium in Palladiumoxydul verwandelt, doch wird es dadurch weit weniger als das Iridium, Osmium und Rhodium oxydirt. In zweifach-schwefelsaurem Kali löst sich das Palladium beim Schmelzen, es bildet sich schwefelsaures Oxydul. Die geschmolzene Masse ist, so lange sie warm ist, tief dunkel rothbraun, nach dem Erkalten aber hellgelb. — Wenn man auf verarbeitetes Palladium, am besten auf Palladiumblech, einen Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol bringt, und denselben an der Luft freiwillig verdampfen läfst, so wird das Palladium an dieser Stelle schwarz; durch Glühen verschwindet die schwarze Farbe *).

Selbst bei Weifsglühhitze zersetzt das Palladium das Wasser nicht.

Palladiumoxydul PdO.

Das Palladiumoxydul ist als Hydrat dunkelbraun; durch Erhitzen verliert es sein Wasser und wird schwarz. Erst bei ziemlich starker Hitze wird es reducirt. Man erhält die Auflösung desselben, wenn Palladium in Salpetersäure aufgelöst wird. Enthält die Auflösung sehr viel freie Salpetersäure, so wird sie nicht durch Wasser getrübt; aus der mehr neutralen hingegen wird, wenn sie concentrirt ist, durch Wasser ein basisches Salz von schmutzig brauner Farbe niedergeschlagen. Die Chlorverbindung des Palladiums unterscheidet sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien von den Verbindungen des Palladiumoxyduls mit Sauerstoffsäuren auf ähnliche Weise wie dies beim Quecksilber und anderen edlen Metallen der Fall ist (S. 323). Das Palladiumchlorür wird durch Wasser, auch wenn keine freie Säure vorhanden ist, ohne Zersetzung aufgelöst; die Auflösung sieht eben so braunroth aus, wie die des salpetersauren Oxyduls. Durch starke Hitze wird das Chlorür zu Palladium reducirt, während sich Chlorgas entwickelt. Die Doppelverbindungen, die das Chlorür mit anderen Chlormetallen bildet, sind in Wasser und meistentheils auch in Alkohol löslich; nur die mit Chlorkalium ist in Alkohol, namentlich in wasserfreiem, schwer löslich.

Das Palladiumoxydul zersetzt die Lösung des Chlorammoniums und löst sich beim Erhitzen in derselben unter Ammoniak-Entwicklung leicht auf.

*) Bringt man einen Tropfen Jodlösung auf Platinblech, so verflüchtigt sich derselbe bei gewöhnlicher Temperatur ohne einen schwarzen Fleck zu hinterlassen. Auf diese Weise kann Palladiumblech vom Platinblech leicht unterschieden werden.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in Palladiumoxydul- und Palladiumchlorürauflösungen einen starken gelbbraunen Niederschlag hervor, der sich in einem grofsen Ueberschufs von Kali auflöst. Durch sehr langes Erhitzen fällt aus dieser Lösung wieder das Oxydul heraus. Fügt man zur Lösung des Palladiumoxyduls in Kalihydrat etwas Alkohol, so wird nach längerer Zeit das Palladium reducirt, und setzt sich als ein metallischer Ueberzug an die Wände des Gefäfses ab. Schneller geschieht dies beim Kochen.

Ammoniak bewirkt in der salpetersauren Palladiumoxydulauflösung keinen Niederschlag; durch ein Uebermaafs von Ammoniak wird die Auflösung entfärbt. In der Auflösung des Palladiumchlorürs entsteht durch Ammoniak ein starker, fleischrother Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak. Fügt man nicht viel Ammoniak hinzu und erhitzt den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so löst er sich auf, und bildet eine braune Auflösung; hatte man mehr Ammoniak hinzugefügt, so wird sie farblos. Durch einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak wird der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur nicht sogleich aufgelöst; läfst man aber das Ganze längere Zeit stehen, so löst er sich vollständig zu einer ganz farblosen Flüssigkeit auf. In dieser ammoniakalischen Lösung erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen charakteristischen gelben Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak, das in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist. — Ist die Auflösung in Ammoniak bläulich gefärbt, so enthält die Palladiumauflösung gewöhnlich Kupferchlorid. — Enthält die Lösung des Palladiumchlorürs Platinchlorid, so fällt aus derselben Ammoniak ein fast weifslich gefärbtes Ammoniumplatinchlorid; viel Ammoniak bringt eine weifse Trübung und einen weifsen Niederschlag hervor, die sich beim Kochen nur langsam und nicht gänzlich lösen. Diese Reaction ist eine eigenthümliche, weil sie den Lösungen der einzelnen Metalle nicht entspricht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat hervor, das sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Wird aber dann das Ganze gekocht, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel, und setzt dann einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali erzeugt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat, das sich in geringer Menge in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, um den Niederschlag aufzulösen, so entsteht in der Auflösung durch einen Ueber-

schufs von hinzugesetzter Auflösung von kohlensaurem Natron keine Fällung, kocht man aber darauf das Ganze, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel, und setzt dann einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Palladiumauflösungen wie Ammoniak.

Chlorkalium bringt in Palladiumlösungen keine Fällung hervor. Sind die Lösungen sehr concentrirt, so kann eine unbedeutende Fällung entstehen, die aber durch Zusatz einer sehr kleinen Menge von Wasser, oder beim Erhitzen verschwindet.

Chlorammonium erzeugt keinen Niederschlag.

Eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali giebt in nicht zu verdünnten Lösungen des Palladiumchlorürs einen gelblichen krystallinischen Niederschlag, der sich in mehr Wasser auflöst. Durch längeres Stehen wird der gelbliche Niederschlag röthlich gelb. In salpetersaurer Palladiumlösung scheint sich nur der gelbliche Niederschlag zu bilden.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag.

Eine Lösung von Cyankalium erzeugt sowohl in der salpetersauren Lösung als auch in der des Chlorürs einen gelblich weifsen Niederschlag, der sehr leicht in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist; die Auflösung ist farblos.

Eine Lösung von Rhodankalium bewirkt keine Veränderung.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in nur etwas sauren Palladiumauflösungen keinen Niederschlag. Die Auflösung eines neutralen oxalsauren alkalischen Salzes bringt in neutralen Palladiumauflösungen eine gelbbraune Fällung hervor.

Kohlensaure Baryterde fällt aus einer salpetersauren Palladiumoxydulauflösung das Oxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur; aus einer Chlorürauflösung hingegen nicht.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt selbst in sehr verdünnten Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Jodpalladium hervor. Dasselbe ist zum Theil in einem Ueberschufs von Jodkalium auflöslich, die Auflösung hat eine sehr dunkelbraune Farbe.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Palladiumauflösungen anfangs keine Veränderung; nach sehr langer Zeit bildet sich eine dicke, steife, grüne Gallerte.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Palladiumauflösungen ebenfalls im Anfange keine Fällung hervor, nach sehr langer Zeit bildet sich indessen eine dunkelbraune Gallerte.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weifsgelblichen Niederschlag.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Palladium-

auflösungen einen gelblich weifsen, gelatinösen Niederschlag, der nach einiger Zeit fast ganz weifs wird. In einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure und in Ammoniak ist er löslich, in verdünnter Salpetersäure aber nicht. In etwas sauren Palladiumauflösungen erfolgt der Niederschlag durch Quecksilbercyanid erst nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Palladiumoxydulauflösungen keinen Niederschlag, in einer Palladiumchlorürauflösung hingegen einen starken schwarzen Niederschlag hervor.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen gelblichen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in einer salpetersauren Palladiumauflösung eine Fällung von metallischem Palladium; indessen erst nach einiger Zeit ist das Palladium ganz vollständig ausgeschieden. Es überzieht oft als eine glänzende, metallische Haut die Wände des Gefäfses. In einer Palladiumchlorürauflösung hingegen ist die Ausscheidung des Metalls durch ein Eisenoxydulsalz nur eine unvollkommene.

Zinnchlorür giebt in Palladiumauflösungen einen schwarzen metallischen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt ist.

Schwefelwasserstoffwasser giebt in neutralen oder sauren Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium. Unter allen Platinmetallen wird das Palladium aus seiner Lösung am leichtesten und vollständigsten durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Schwefelammonium bringt in Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium hervor, das in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Zink fällt das Palladium metallisch aus seinen Auflösungen als ein schwarzes Pulver; langsam aus einer Auflösung des Oxyduls, schnell aus einer des Chlorürs.

Durch Glühen werden die meisten Verbindungen des Palladiums zerstört. Da auch die in Wasser unlöslichen Palladiumverbindungen auf dieselbe Weise zersetzt werden, so kann man in ihnen die Gegenwart des Palladiums erkennen, wenn man das durch Glühen reducirte metallische Palladium auf die Weise prüft, wie es oben S. 348 angegeben ist, oder auch, indem man es in Salpetersäure oder in Königswasser auflöst, und dann die Auflösung auf Palladium prüft.

Das Palladiumoxydul wird in seinen Auflösungen am besten durch sein Verhalten gegen Quecksilbercyanid, sowie gegen Chlorkalium und Chlorammonium erkannt. Auch das Jodkalium wirkt auf eine charakteristische Art auf Palladiumlösungen mehr als auf die eines ande-

ren Platinmetalls. Es ist ferner das Verhalten gegen Ammoniak für Palladium charakteristisch. Uebrigens kann das Palladium aus seinen Verbindungen leicht metallisch dargestellt, und sowohl in fein zertheiltem Zustande, als auch als verarbeitetes Metall von anderen ihm ähnlichen Metallen gut unterschieden werden.

Palladiumbioxyd. BO^2.

Es kann aus der Bichloridauflösung durch Kalihydrat oder durch kohlensaures Kali gefällt werden. Es scheidet sich dann als gelbbraunes Hydrat ab, welches Alkali enthält. Ein Ueberschufs der Alkalien löst den Niederschlag wieder auf; aus der dunkelbraunen Lösung setzt sich indessen das alkalihaltige Hydrat gröfstentheils nach längerem Stehen gallertartig ab. Durch Kochen der alkalischen Lösung schlägt sich alkalihaltiges Bioxyd wasserfrei nieder. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydrat mit Heftigkeit, indem es das Wasser und die Hälfte seines Sauerstoffs verliert. Das trockne Bioxyd verliert beim Erhitzen den Sauerstoff allmälig. Das Palladiumbioxyd löst sich nur schwierig in Sauerstoffsäuren auf; die Lösungen sind gelb. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt das (kalihaltige) Bioxyd Chlor, mit einer concentrirten Säure kann es indessen Kaliumpalladiumbichlorid bilden. (Berzelius).

Das dem Bioxyd entsprechende Bichlorid kann in sehr geringer Menge in Auflösungen des Palladiums in Königswasser enthalten sein, wenn dieselben nicht anhaltend erhitzt sind. Es bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium Doppelsalze, welche, wie die entsprechenden Platinbichlorid-Verbindungen, sehr schwerlöslich in Wasser und in Alkohol sind und eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe haben, von kochendem Alkohol aber zersetzt werden. Die Farbe der Bichloridlösung ist tief dunkelbraun; beim Erwärmen entweicht aus ihr Chlorgas, und es bildet sich Palladiumchlorür *).

XXXIII. Rhodium. R.

Das Rhodium bildet in metallischem Zustande ein graues Pulver, das schwerer schmelzbar als Platin ist. Es verflüchtigt sich nicht, oxydirt sich aber beim Schmelzen an der Oberfläche, und zeigt wie das Palladium ein Spratzen. Wenn es rein ist, so ist es weniger weifs und weniger glänzend als Silber, aber eben so dehnbar und eben so hämmerbar. — Das specifische Gewicht des Rhodiums ist 12,1 (Déville).

*) Es ist dies ein leichtes Kennzeichen, das Palladiumbichlorid von den Lösungen des Platinbichlorids und des Iridiumbichlorids zu unterscheiden, mit welchen es hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat.

Das metallische Rhodium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure und selbst in Königswasser. Wenn es indessen mit einzelnen anderen Metallen legirt ist, wie z. B. mit Platin, so wird es von Königswasser aufgelöst; aber wenn die Menge des Rhodiums in dieser Legirung nur etwas bedeutend ist, so bleibt stets eine grofse Menge Rhodium von Königswasser ungelöst. In Legirungen von Gold und Silber wird das Rhodium von Königswasser nicht gelöst. Durch öfteres Zusammenschmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird das metallische Rhodium zu Sesquioxyd oxydirt und aufgelöst; man erhält indessen dadurch nur eine geringe Ausbeute. Auch durch Schmelzen mit Phosphorsäure und mit sauren phosphorsauren Salzen kann es aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder mit salpetersaurem Kali wird das Rhodium zu Sesquioxyd oxydirt, das weder in Wasser noch in Säuren auflöslich ist. — Wenn metallisches Rhodium sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt, und das Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so bilden sich Verbindungen des Rhodiumsesquichlorids mit den alkalischen Chlormetallen. Wenn feingepulvertes metallisches Rhodium für sich allein längere Zeit in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird, so verwandelt es sich in bräunlichrothes, völlig indifferentes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Sesquichlorid. Von allen Platinmetallen wird das metallische Rhodium am leichtesten von Chlorgas angegriffen.

Rhodiumoxydul. RO.

Das Oxydul des Rhodiums, welches man früher für metallisches Rhodium gehalten hat, ist ein graues, metallisch glänzendes Pulver. Es entsteht beim Erhitzen des durch Kalihydrat (mit Hülfe von etwas Alkohol) gefällten Sesquioxyds unter plötzlichem Erglühen (Claus).

Rhodiumsesquioxyd. R^2O^3.

Das Sesquioxyd in wasserfreiem Zustande (durch Erhitzen des salpetersauren Sesquioxyds erhalten) ist eine poröse, schwammige, metallisch glänzende Masse von grauer Farbe, in Säuren unlöslich, und auch sonst indifferent. Das Hydrat mit der gröfsten Menge Wasser (mit 5 At.) ist von citronengelber Farbe, und von ziemlich stark basischen Eigenschaften. Mit Sauerstoffsäuren bildet es nur gelbe und nie rothe Salze (das schweflichtsaure Salz ist farblos) von zusammenziehendem Geschmack. Es ist in den meisten starken Säuren sehr leicht, in den schwächeren schwer löslich. Man erhält es an Schwefelsäure gebunden durch oft wiederholtes Schmelzen von metallischem Rhodium mit saurem schwefelsaurem Kali. — Das Hydrat mit der geringeren Menge von Wasser (mit 3 At.) ist in noch feuchtem Zustand

gallertartig und von schwarzer Farbe; durch das Trocknen schwindet das Volumen, und das Sesquioxyd hat dann eine bräunlich schwarze Farbe und muschligen Bruch. Es ist in Säuren sehr schwer löslich; nur Chlorwasserstoffsäure löst etwas davon auf. — Das Sesquichlorid des Rhodiums in wasserfreiem Zustand, durch Erhitzen des metallischen Rhodiums in Chlorgas erhalten, ist bräunlich roth, und in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die löslichen Doppelsalze desselben mit den alkalischen Chlormetallen erzeugen sich, wenn metallisches Rhodium mit denselben gut gemengt in Chlorgas erhitzt wird. Sie sind in Alkohol unlöslich; ihre Lösung in Wasser hat eine schön rothe Farbe und einen bitteren, nicht zusammenziehenden Geschmack. Wird die gelbe Lösung eines Rhodiumsesquioxydsalzes mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so verändert sie ihre Farbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird sie aber gekocht, so wird sie roth und das Sesquioxyd in Sesquichlorid verwandelt. Nach dem Erkalten bleibt daher die rothe Farbe der Lösung. Sie hat dann den zusammenziehenden Geschmack verloren, und einen bittern erhalten. Diese merkwürdige Veränderung in der Farbe der Lösung kann nicht oder sehr undeutlich wahrgenommen werden, wenn die Lösung sehr verdünnt ist; sie tritt dann erst beim Concentriren durch Abdampfen auf.

Wie bei den edlen Metallen im Allgemeinen, verhalten sich auch beim Rhodium die Lösungen des Sesquioxyds gegen einige Reagentien anders, als die des Sesquichlorids.

Kalihydrat in einem nicht zu grofsen Ueberschufs erzeugt in den Sesquioxydlösungen sogleich einen gelben Niederschlag von Sesquioxydhydrat (mit 5 At. Wasser), der bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschufs von Kalihydrat löslich ist; die Lösung hat eine gelbe Farbe. Aus dieser Lösung fällt beim Kochen ein gelatinöser Niederschlag von schwarzbrauner Farbe des Hydrats mit 3 At. Wasser. In den Sesquichloridlösungen entsteht anfänglich durch Kalihydrat keine Fällung, und die Lösung behält noch die rothe Farbe; nach langer Zeit wird sie gelblich und setzt dann einen gelben, beim Erhitzen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat einen braunschwarzen Niederschlag ab. Fügt man zur Lösung des Sesquichlorids in Kalihydrat etwas Alkohol, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Augenblicken ein schwarzer Niederschlag von Sesquioxydhydrat mit 3 At. Wasser (Claus). Ist ein zu bedeutender Ueberschufs von Kalihydrat hinzugefügt, so erfolgt die Ausscheidung des Sesquioxydhydrats erst nach längerer Zeit, aber auch Spuren von Rhodium werden auf diese Weise, jedoch erst spät, ausgeschieden. — Enthält die Lösung des Rhodiumsesquichlorids Palladiumchlorür, so färbt sich durch Kalihydrat die gelbrothe Flüssigkeit erst rosenroth, dann gelb,

und beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelfleischfarbener Niederschlag aus, was eigenthümlich ist (Claus).

Ammoniak bringt in beiden Auflösungen, wenn auch nicht sogleich doch nach einiger Zeit, einen starken Niederschlag hervor, der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich ist. Die ganze Menge des Rhodiums wird indessen nicht gefällt. In einer verdünnten Rhodiumlösung wird durch viel Ammoniak nur eine unbedeutende Trübung erzeugt. Wird zu einer ammoniakalischen Rhodiumlösung Alkohol hinzugesetzt, so erfolgt dadurch keine Ausscheidung von schwarzem Sesquioxydhydrat. — Enthält die Rhodiumlösung Palladiumchlorür, so entsteht durch Ammoniak ein hell rosenrother Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit wird farblos, so dafs also alles Rhodium mit dem Palladium gefällt ist.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron erzeugen zuerst keine Fällung; nach einiger Zeit setzt sich ein gelblicher Niederschlag von Sesquioxydhydrat ab. In der Sesquichloridlösung entsteht derselbe später. In beiden Fällen kann die ganze Menge des Rhodiums als Sesquioxyd abgeschieden werden.

Salpetrichtsaures Kali bringt in einer Sesquichloridlösung zuerst keine Veränderung hervor, aber beim Erhitzen wird die Lösung gelb, und bei längerem Kochen oder beim Abdampfen bis zur Trocknifs wird ein Theil des Rhodiums als ein gelber oder orangefarbener, krystallinischer Niederschlag gefällt, der ganz unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, aber leicht in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Ein anderer Theil des Rhodiums bleibt als ein gelbes, in Wasser lösliches, aber in Alkohol unlösliches Salz, gelöst (Gibbs).

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt sogleich keinen Niederschlag hervor; nach sehr langer Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von unreinem Rhodiumsesquioxydhydrat ab.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicherTemperatur aus Rhodiumsesquioxydauflösungen die ganze Menge des Sesquioxyds. In Rhodiumsesquichloridauflösungen hingegen wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure Baryterde kein oder fast kein Sesquioxyd gefällt, wohl aber beim Kochen.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt erst nach einiger Zeit, beim Erhitzen aber sogleich einen Niederschlag von Sesquioxyd. Eben so wirkt Borax, der das beste Fällungsmittel für Rhodium zu sein scheint, indem er das Sesquioxyd vollständig fällt. Wenn derselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur das Sesquioxyd des Rhodiums erst nach einiger Zeit (beim Erhitzen aber sogleich) niederschlägt, so ist doch das Rhodium das einzige der Platinmetalle, das überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur von Basen gefällt wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen keine Fällung hervor; beim Erhitzen entsteht eine grünbraune Färbung.

Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von essigsaurem Bleioxyd erzeugen rosenrothe Fällungen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt sowohl in Sesquioxyd-, als auch in Sesquichloridauflösungen keine Fällung und Reduction.

Eine Auflösung von Zinnchlorür färbt die rothe Rhodiumsesquichloridauflösung dunkelbraun, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Rhodiumauflösungen gelb, aber nicht dunkel, erst nach sehr langer Zeit wird die Flüssigkeit dunkel, und setzt endlich schwarzbraunes Rhodiumsesquijodid ab. Beim Erhitzen erfolgt die Bildung desselben sogleich.

Rhodankalium färbt die Lösung safrangelb, bringt aber sonst keine Veränderung hervor.

Ameisensaures Natron entfärbt die Lösung, und beim Erhitzen wird das Rhodium leicht reducirt.

Schwefelwasserstoffwasser bringt sogleich keinen Niederschlag hervor; später bildet sich eine braune Fällung von Schwefelrhodium, ohne dafs jedoch die über derselben stehende Flüssigkeit entfärbt wird. Beim Erhitzen wird das Schwefelrhodium gefällt.

Schwefelammonium erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur zuerst keinen Niederschlag, später, sogleich aber beim Erhitzen, entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelrhodium, das im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Metallisches Zink schlägt das Rhodium aus seiner Auflösung metallisch als einen schwarzen Niederschlag auf dem Zink nieder.

Rhodiumbioxyd. RO^2.

Es entsteht durch Schmelzen des Metalls und des Sesquioxyds mit salpetersaurem Kali oder salpetersaurer Baryterde und Kalihydrat, Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, und Digeriren des ungelösten Bioxyds mit concentrirter Salpetersäure, um das Kali daraus zu entfernen. Es ist ein kaffeebraunes Pulver, das unlöslich in allen Auflösungsmitteln ist. Durch Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur langsam zu Metall reducirt (Claus).

Rhodiumsäure. RO^3 (?).

Wird Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von gelbem Rhodiumsesquioxydhydrat in Kalihydrat geleitet, so entsteht zuerst ein Aus-

scheiden von schwarzbraunem Sesquioxydhydrat, bedingt durch die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung des Chlors. Durch sehr lange Einwirkung, bei welcher man stets von Zeit zu Zeit Kalihydrat hinzufügen mufs, wird der Niederschlag heller, und nimmt eine grüne Farbe an; die Lösung färbt sich dabei dunkelviolettblau, und enthält rhodiumsaures Kali. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure scheidet sich aus derselben ein blauer, flockiger Niederschlag aus, der sich unter Chlorentwickelung in Chlorwasserstoffsäure löst, und eine rothe Lösung von Rhodiumsesquichlorid giebt. Das ausgeschiedene grüne Oxyd ist rhodiumsaures Rhodiumsesquioxyd von der Zusammensetzung RO^2 ($= R^2O^3 + RO^3$) (Claus).

In Lösungen ist das Rhodium meistens als Sesquichlorid enthalten. Die Sesquioxydlösungen werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Sesquichloridlösungen übergeführt (S. 355). Diese sind durch ihre rosenrothe Farbe ausgezeichnet und lassen sich durch ihr Verhalten gegen Kalihydrat, gegen Ammoniak und gegen Kalihydrat und Alkohol von Lösungen anderer Metalle unterscheiden. Aus festen Verbindungen des Rhodiums kann durch Erhitzen in Wasserstoffgas metallisches Rhodium ausgeschieden werden, welches unlöslich in Königswasser ist und beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali demselben eine gelbe Farbe ertheilt, indem sich Rhodiumsesquioxyd auflöst. Eine vollständige Auflösung des Rhodiums läfst sich aber auf diese Weise nur durch sehr oft wiederholtes Schmelzen erreichen. Von den edlen Metallen lösen sich aufser Rhodium nur Silber und Palladium in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali auf, mit welchen aber das Rhodium nicht leicht verwechselt werden kann.

XXXIV. Iridium. Ir.

In metallischem Zustande hat das Iridium Aehnlichkeit mit dem Platin; es ist indessen spröde. Auch der Iridiumschwamm (erhalten durch Glühen des Chlorammoniumiridiumbichlorids) ist grau und dem Platinschwamm ähnlich. Unter den Platinmetallen ist das Iridium nach dem Osmium und Ruthenium das am schwersten schmelzbare; es ist indessen Déville gelungen, es in den Flufs zu bringen. Nach dem Schmelzen ist das Iridium doch noch spröde, wenn es auch unter dem Hammer sich etwas ausplatten läfst. Beim Schmelzen ist es nicht flüchtig. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Iridiums ist 21,15, das des pulverförmigen aber nur 15,7 *).

In fein zertheiltem Zustand oxydirt sich das Iridium beim Er-

*) In Verbindung mit etwas Platin kommt das Iridium in Körnern vor, die ein specifisches Gewicht von 22,8 und oft ein noch etwas höheres haben, es ist dies also der schwerste bekannte irdische Körper.

hitzen an der Luft; in einem mehr compacten Zustande geschieht dies weit weniger leicht, und in geschmolzenem Zustand gar nicht. Das oxydirte Iridium behält in der Rothglühhitze den Sauerstoff; bei einer noch höheren Temperatur wird es aber reducirt. — Bringt man ein Stückchen metallischen Iridiums in die Flamme einer Weingeistlampe, so überzieht es sich mit einer Vegetation von Kohle.

Das Iridium ist unlöslich in Salpetersäure, in Chlorwasserstoffsäure, in verdünnter und concentrirter Schwefelsäure und selbst in Königswasser. Wenn es jedoch aus seinen Oxyden durch Ameisensäure reducirt ist, so bildet es ein wie Rufs aussehendes Pulver, das sich in Königswasser auflöst. Wenn das Iridium mit einer grofsen Menge Platin verbunden ist, so löst Königswasser eine geringe Menge Iridium auf. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird das Iridium oxydirt, aber nicht aufgelöst. Dasselbe geschieht, wenn es beim Zutritt der Luft mit Kalihydrat oder kohlensaurem Alkali stark geglüht wird. Durch Glühen mit salpetersaurem Kali wird das Iridium ebenfalls oxydirt. Giebt das Iridium, mit salpetersaurem Kali und mit Kalihydrat geglüht, eine braune Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tief gelbbrauner Farbe löst, so enthält das Iridium eine grofse Menge von Ruthenium (Claus). Das reine Iridium giebt mit salpetersaurem Kali geschmolzen eine schwarzgrüne Masse, welche sich in Wasser mit indigblauer Farbe löst. Von Chlorgas wird das Iridium in Bichlorid verwandelt, wenn es fein gepulvert sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird. Ohne Zusatz eines alkalischen Chlormetalls wird bei anfangender Glühhitze das Iridium nur in Sesquichlorid verwandelt (Claus).

Iridiumoxydul. IrO.

Die Existenz dieses Oxyds, welches dem Palladiumoxydul und dem Platinoxydul analog zusammengesetzt ist, ist sehr zweifelhaft. Es wurde aus dem Chlorür dargestellt, das indessen nach Claus nicht existirt oder doch noch nicht dargestellt ist.

Iridiumsesquioxyd. Ir_2O_3.

Man erhält es durch Zersetzung des Kalium-Iridiumsesquichlorids oder des Kalium-Iridiumbichlorids mit kohlensaurem Natron bei erhöhter Temperatur (am besten in einem Strome von Kohlensäure), Behandeln des Rückstands mit Wasser und darauf mit Salpetersäure, um das Alkali daraus zu entfernen. Es ist ein schwarzes Pulver, das ohne Zersetzung Rothglühhitze vertragen kann, aber bei der Temperatur des schmelzenden Silbers seinen Sauerstoff verliert und zu metallischem Iridium wird. Von Wasserstoffgas wird es schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur reducirt, und mit verbrennlichen Körpern verpufft es. Es ist in Säuren, auch in Königswasser, unlöslich, und wird selbst beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen.

Das Iridiumsesquichlorid, welches man durch längeres Erhitzen von fein zertheiltem Iridium in Chlorgas als olivengrüne Substanz erhält, (die vollständige Umwandlung ist schwer zu erreichen) ist unlöslich in Wasser und Säuren und wird auch von Alkalien nur wenig zersetzt. Die Verbindungen desselben mit alkalischen Chlormetallen hingegen sind leicht in Wasser löslich, sie sind von grüner Farbe und geben auch grüne Lösungen. Das Kalium- und Natriumiridiumsesquichlorid sind in Alkohol unlöslich, aber löslich in Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium. Diese Doppelverbindungen entstehen sehr leicht auf mannigfaltige Weise aus den analogen Verbindungen des Iridiumbichlorids. Sie entstehen schon beim Erhitzen der letztern bis zur schwachen Rothgluth, wobei Chlor entweicht (bei stärkerem Erhitzen bildet sich metallisches Iridium), so wie durch den Einflufs der starken Basen, der Alkalien oder der alkalischen Erden (es bildet sich hierbei ein unterchlorigsaures Salz des Alkalis oder der alkalischen Erde) (Claus). Die Verwandlung wird ferner bewirkt durch eine concentrirte Lösung von Cyankalium, durch Rhodankalium, durch Alkohol beim Erhitzen, so wie durch schweflichte Säure. Zweckmäfsig bewirkt man die Reduction durch Schwefelwasserstoffwasser, wobei man einen Ueberschufs vermeidet, weil sich dann Schwefeliridium, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur nur nach längerer Zeit, bilden kann, oder auch durch salpetrichtsaures Alkali in neutraler Lösung. Endlich bildet sich auch Sesquichlorid, wenn die Lösung des Bichlorids dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, nur erfordert die Umänderung längere Zeit (Claus).

Anderseits kann man diese Doppelsalze des Iridiumsesquichlorids leicht wieder in die des Iridiumbichlorids umwandeln, indem man entweder durch die Lösung desselben Chlor streichen läfst, oder sie mit Königswasser oder auch mit Salpetersäure versetzt.

Die Lösungen der Iridiumsesquichloriddoppelsalze verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

K a l i h y d r a t färbt die Lösung unter Bildung eines geringen grünlichen Niederschlags gelb; beim Erhitzen wird sie schwarz, und es setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab; nach dem Erkalten indessen färbt sich die Lösung durch Oxydation nach und nach schön violett blau (wie eine Iridiumbichloridlösung nach Erhitzen mit Kalihydrat). — Setzt man zur Lösung Kalihydrat und dann Alkohol, so bildet sich sogleich beim Erwärmen ein schwarzer Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber beim Erkalten und nach langem Stehen nicht blau.

Ammoniak verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung nicht; beim Kochen wird sie indessen schwarz, und nach dem Erkalten und langem Stehen färbt sie sich dunkelviolettblau, wie durch Kalihydrat.

Kohlensaures Kali und Natron verändern bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung nicht; beim Erhitzen wird sie schwarz und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag; nach dem Erkalten und Stehen färbt sich die Flüssigkeit durch Oxydation schön blau (aber nicht violettblau).

Kohlensaure Baryterde fällt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen das Sesquioxyd.

Phosphorsaures Natron bringt auch beim Erhitzen keine Veränderung hervor.

Borax verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Sesquichlorids nicht; beim Erhitzen wird die Lösung graublau und opalisirend, setzt aber den suspendirten Niederschlag nicht ab.

Oxalsäure verändert die Lösungen weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen.

Ameisensaures Natron bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor, beim Erhitzen wird aber ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Iridium erzeugt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelben Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen bräunlich weifsen, in Ammoniak unlöslichen, aber dadurch weifs werdenden Niederschlag von Silberiridiumsesquichlorid.

Salpetrichtsaures Kali bringt bei gewöhnlicher Temperatur sogleich keine Veränderung hervor; kocht man aber die Lösung nur einige Minuten oder läfst sie längere Zeit stehen, so wird sie gelb und enthält dann ein in Wasser lösliches aber in Alkohol unlösliches salpetrichtsaures Doppelsalz. Bei anhaltendem Kochen mit einem Ueberschufs des salpetrichtsauren Kalis wird das Iridium theilweise als ein schweres schneeweifses Pulver gefällt, welches unlöslich in kaltem Wasser ist und auch von kochender Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen wird. Kochendes Königswasser bildet Bichlorid. Salpetrichtsaures Natron bildet unter denselben Verhältnissen ein lösliches orangegelbes Doppelsalz, welches durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure leicht in Bichlorid übergeführt wird. Schwefelalkalien geben selbst beim Kochen keinen Niederschlag mit den Lösungen der salpetrichtsauren Doppelsalze (Gibbs).

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid verändern die Lösung des Sesquichlorids nicht. Bei längerem Erhitzen bildet sich

in der mit Kaliumeisencyanür, nicht in der mit Kaliumeisencyanid versetzten Lösung eine unbedeutende Trübung.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt zuerst keine Veränderung; nach und nach färbt sich die Lösung braun, ohne indessen trübe durch ausgeschiedenen Schwefel zu werden. Ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium bildet sich erst beim Erhitzen.

Schwefelammonium färbt die Lösung braun, ohne einen Niederschlag zu geben; derselbe erfolgt erst beim Erhitzen, oder wenn die Lösung mit einer verdünnten Säure übersättigt wird. Das ausgeschiedene Schwefeliridium ist in beiden Fällen von brauner Farbe.

Wird die grüne Lösung der Sesquichlorid-Dopelsalze mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so färbt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur dunkelbraun, und verwandelt sich in eine Lösung von Bichlorid.

Iridiumbioxyd. IrO^2.

Es ist eigentlich nur als Hydrat bekannt, welches man erhält, wenn man zu einer Iridiumbichloridlösung Kalihydrat hinzufügt. Es wird dadurch zuerst Sesquichlorid gebildet, das sich mit grüner Farbe auflöst, darauf fällt unter Sauerstoffabsorption das Hydrat des Bioxyds als ein indigblauer Niederschlag *). Das dem Bioxyd analog zusammengesetzte Bichlorid bildet sich, wenn die Verbindungen des Sesquichlorids durch Chlor, Königswasser oder Salpetersäure oxydirt werden; es bildet sich ferner, wenn Iridium, mit vielem Platin verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; besonders aber erzeugt es sich als Doppelsalz, wenn man Iridium in fein zertheiltem Zustande mit alkalischen Chlormetallen innig gemengt bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt.

Die Auflösungen des Iridiumbichlorids und seiner Verbindungen mit anderen Chlormetallen sind selbst in verdünntem Zustande tief dunkelroth, mit einem Stich ins Braune. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie beinahe ganz undurchsichtig. Sie hat eine sehr grofse Aehnlichkeit mit der des Rutheniumsesquichlorids, so dafs beide schwer durch die Farbe von einander zu unterscheiden sind, doch ist die des Rutheniums mehr safrangelb.

Die Auflösungen der Verbindungen des Iridiumbichlorids mit anderen Chlormetallen sind zum Theil in Wasser sehr schwer löslich, wie z. B. die mit Chlorkalium und Chlorammonium; es sind indessen dieselben doch etwas auflöslicher, als die entsprechenden Verbindungen des Platinbichlorids. Ebenso sind sie in Alkohol nicht auflöslich, wenn auch nicht so unauflöslich, wie die entsprechenden Platinverbindungen; durch

*) Man könnte nach Claus auch dieses Oxyd, wie das analoge des Rhodiums (S. 358), als eine Verbindung von Sesquioxyd mit Iridiumsäure betrachten.

den Alkohol können sie indessen in Doppelsalze des Sesquichlorids umgewandelt werden, die aber auch in Alkohol unlöslich sind. Die Verbindung des Iridiumbichlorids mit Chlornatrium ist wie die analoge Platinverbindung in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen dieser Bichloridverbindungen verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Kalihydrat, im Ueberschufs hinzugefügt, verwandelt durch Bildung von Iridiumsesquichlorid die oft dunkle Farbe derselben in eine grünliche, wobei sich ein geringer bräunlichschwarzer Niederschlag von Kaliumiridiumbichlorid bildet. Wird diese helle Auflösung erwärmt, so findet gewöhnlich zuerst nur eine geringe Veränderung statt; läfst man sie aber nach dem Erhitzen stehen, so fängt sie an, sich erst schwach röthlich, und dann durch Absorption von Sauerstoff und unter Bildung von Bioxydhydrat blau zu färben. Die blaue Farbe nimmt nach und nach an Intensität zu, und zwar von der Oberfläche aus. Die Farbe hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak, doch hat sie deutlich einen Stich ins Violette, der besser bemerkt werden kann, wenn die Auflösung noch nicht zu dunkel geworden ist. Dampft man die blaue Auflösung ab, so scheidet sich zuerst ein geringer blauer Niederschlag von Iridiumbioxyd ab; und behandelt man die trockne Masse mit Wasser, so bleibt blaues Iridiumbioxyd ungelöst, während die Auflösung ungefärbt ist. — In einer Auflösung von schwefelsaurem Iridiumbioxyd bringt Kalihydrat nicht diese Veränderungen hervor. Auch durch Kochen bildet sich kein blauer Niederschlag. — Enthält die Iridiumbichloridlösung Palladiumchlorür, so entsteht beim Erhitzen ein schwarzer Niederschlag von Palladiumoxydul und Iridiumbioxyd von schwarzer Farbe, die überstehende Flüssigkeit wird farblos und nimmt nicht die charakteristische blaue Färbung an. Es verhindert also die Gegenwart des Palladiums die blaue Reaction des Iridiums durch Kalihydrat, und vermittelt die Fällbarkeit des Iridiumbioxyds (Claus). — Ist in der Iridiumlösung Rhodiumsesquichlorid enthalten, so entsteht durch Kalihydrat anfangs keine Veränderung, später aber ein hellgelber Niederschlag von Rhodiumsesquioxydhydrat. Beim Erhitzen wird dasselbe schmutzig graugrün und die Flüssigkeit wird farblos (Claus).

Ammoniak im Ueberschufs zu den Auflösungen gesetzt entfärbt dieselben ebenfalls, wie Kalihydrat, und erzeugt einen geringen bräunlichschwarzen Niederschlag von Ammonium-Iridiumbichlorid. Es wird hierbei kein unterchlorichtsaures Salz gebildet. Kocht man die Auflösung lange, so dafs der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks verfliegt, so fängt die Auflösung an, sich blau zu färben. Es gelingt besser, die blaue Färbung hervorzubringen, wenn man die helle ammoniakalische Auflösung in einem flachen Gefäfse

der Luft aussetzt; so wie der Ueberschufs des Ammoniaks verdampft, entsteht mit der blauen Färbung zugleich ein blauer Niederschlag. — Eine Auflösung von schwefelsaurem Iridiumbioxyd wird durch Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur blau, und giebt einen blauen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt. — Enthält die Iridiumlösung Palladiumchlorür, so entsteht durch Ammoniak ein schmutzig weifser Niederschlag. — Ist in der Iridiumlösung Rhodiumsesquichlorid enthalten, so wirkt Ammoniak wie Kalihydrat ein; erst später bildet sich ein graugrüner Niederschlag. Durch viel Ammoniak wird Alles zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche beim Kochen farblos wird und nichts ausscheidet, was eigenthümlich ist (Claus).

Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt im Anfange einen starken, hell rothbraunen Niederschlag von Kaliumiridiumbichlorid (wenn kohlensaures Kali angewendet wird), der sich aber nach und nach von selbst auflöst, wobei die Flüssigkeit auf dieselbe Weise entfärbt wird, wie durch Behandlung mit Kalihydrat oder Ammoniak. Kocht man die helle Auflösung, so wird sie dadurch bisweilen nicht blau gefärbt. Wenn man sie bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt eine kleine Menge eines blauen Pulvers ungelöst zurück, und die Flüssigkeit wird nach längerer Zeit blau gefärbt. Bisweilen aber entsteht durch Kochen eine blaue Auflösung mit oder ohne blauen Niederschlag.

Zweifach kohlensaures Kali oder Natron bewirkt im Anfange keine Veränderung; nach längerer Zeit entfärbt es die Iridiumlösung auf eben die Weise, wie Kalihydrat und Ammoniak, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. — Durch Kochen entstehen aber blaue Niederschläge.

Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt eine Fällung von ausgeschiedenem Ammoniumiridiumbichlorid hervor, das unter dem Mikroskope als solches erkannt werden kann. Durch verdünntere Auflösungen wird im Anfange keine Veränderung hervorgebracht, nach längerer Zeit indessen werden die Iridiumbichloridauflösungen dadurch entfärbt, jedoch später nicht blau gefärbt und gefällt.

Kohlensaure Baryterde schlägt bei gewöhnlicher Temperatur aus den Bichloridauflösungen kein Bioxyd nieder. Durch Kochen hingegen entsteht eine grünliche Auflösung, und die kohlensaure Baryterde färbt sich blau. — Aus der Auflösung des schwefelsauren Iridiumbioxyds wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Iridiumbioxydhydrat durch kohlensaure Baryterde gefällt. Diese färbt sich bläulich, während die Auflösung entfärbt wird.

Phosphorsaures Natron bringt anfangs keine Veränderung hervor; nach längerer Zeit aber werden die Iridiumlösungen dadurch

entfärbt, oder bekommen die grünliche Farbe des Iridiumsesquichlorids. Beim Kochen bildet sich eine blaue Auflösung und ein blauer Niederschlag.

Eine Auflösung von Borax bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit zuerst entfärbt, darauf blau gefärbt, und endlich bildet sich ein blauer Niederschlag.

Oxalsäure bewirkt sogleich keine Veränderung, nach längerer Zeit findet jedoch unter Bildung von Sesquichlorid eine Entfärbung statt.

Ameisensaures Natron bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor. Durch langes Erhitzen entsteht eine Reduction und ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Iridium.

Salpetrichtsaures Kali reducirt das Bichlorid zu Sesquichlorid und bringt dann, im Ueberschufs angewendet, die (S. 361) angegebenen Veränderungen hervor.

Kaliumeisencyanür entfärbt die Iridiumbichloridauflösungen sogleich und bildet Sesquichlorid.

Kaliumeisencyanid bringt auch nach längerer Zeit keine Veränderung hervor.

Quecksilbercyanid erzeugt ebenfalls keine Fällung. Entsteht indessen eine, so wird dadurch die Gegenwart des Palladiumoxyduls angezeigt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblichen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt eine blaue Fällung hervor, die von selbst weifs wird.

Schwefelsaures Eisenoxydul entfärbt die Iridiumbichloridauflösung, ohne einen Niederschlag von reducirtem Metall hervorzubringen.

Zinnchlorür bringt einen hellbräunlichen Niederschlag hervor.

Eine Lösung von Rhodankalium bringt keine Veränderung hervor.

Schwefelwasserstoffwasser reducirt anfangs die neutrale oder saure Iridiumbichloridauflösung zu Sesquichlorid unter Abscheidung von Schwefel. Nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen, bildet sich durch mehr Schwefelwasserstoff ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium.

Schwefelammonium bringt einen braunen Niederschlag von Schwefeliridium hervor, der sich in einem nicht sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst. Wenn man diese Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wird braunes Schwefeliridium gefällt. Dasselbe geschieht auch durch blofses Kochen.

Metallisches Zink schlägt das Iridium aus der Iridiumbichlo-

ridauflösung metallisch als ein schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen nieder.

Iridiumsäure. IrO^3 (?).

Sie bildet sich, wenn Iridium mit Kalihydrat und salpetersaurem Kali längere Zeit hindurch geschmolzen wird. Die geschmolzene schwarzgrüne Masse löst sich in Wasser mit tief indigblauer Farbe (als basisches iridiumsaures Kali auf), während ein schwarzes krystallinisches Pulver (saures iridiumsaures Kali) zurückbleibt. Letzteres ist nach dem Auswaschen vollkommen geschmacklos, entwickelt bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure viel Chlor, und löst sich langsam mit sehr intensiver indigblauer Farbe vollkommen auf. Dies blaue Chlorid ist sehr unbeständig, färbt sich nach mehreren Stunden grün, geht durch Erhitzen in gewöhnliches rothbraunes Bichlorid über und setzt Kalium-Iridiumbichlorid ab (Claus).

Die Iridiumlösungen enthalten entweder Bichlorid, und dann ist ihre Farbe stark dunkelbraun, oder Sesquichlorid, in welchem Falle ihre Farbe grün ist, und können durch ihr Verhalten gegen Alkalien, namentlich gegen Kalihydrat, erkannt werden. — Die Oxyde des Iridiums, von denen eigentlich nur das Sesquioxyd leicht erhalten wird, werden durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur verändert; das reducirte Metall wird durch seine Unauflöslichkeit in Königswasser von einigen Platinmetallen unterschieden; von dem Rhodium, mit welchem es diese Eigenschaft theilt, unterscheidet es sich durch sein Verhalten beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, von dem es zwar oxydirt, aber nicht aufgelöst wird. Um das Iridium vom Rhodium zu unterscheiden, kann man das reducirte Metall auch mit Chlorkalium mengen, und das Gemenge in Chlorgas erhitzen, wodurch man beim Iridium Kaliumiridiumbichlorid erhält, dessen Lösung eine dunkelbraune Farbe hat, und als Pulver braunroth oder zinnoberroth ist, während die Lösung des Kaliumrhodiumsesquichlorids eine rosenrothe Farbe hat.

XXXV. Osmium. Os.

Das Osmium hat nach seiner verschiedenen Bereitung ein verschiedenes Ansehn. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, und dann ist es schwarz, ohne metallischen Glanz, den es jedoch durch Drücken mit einem harten Körper erhält. Es hat dann ungefähr das geringe specifische Gewicht von 10. Durch Erhitzen beim Ausschlusse der Luft erleidet es keine Veränderung; es kann bei dem gewöhnlichen Luftdruck nicht zum Schmelzen gebracht werden, aber bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich nach Déville

rasch ohne sich zu oxydiren, und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, wenn es rein war. Die Temperatur aber, bei welcher das Osmium sich verflüchtigt, ist nicht weniger hoch als die, bei welcher das Platin verdampft. Das Osmium, welches einer sehr starken Hitze ausgesetzt worden, hat nach Déville ein specifisches Gewicht von 21,3 bis 21,4, es ist dann bläulich grauweifs, metallisch glänzend, dem Platin oder dem Zinn ähnlich.

Beim Zutritt der Luft wird das pulverförmige Osmium sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen unangenehmen Geruch dieser Säure. In fein zertheiltem Zustande läfst es sich beim Zutritt der Luft entzünden, und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das pulverförmige Osmium noch nicht, riecht aber doch, wiewohl sehr schwach, nach Ueberosmiumsäure. Selbst bei 100° entwickelt es noch keinen starken Geruch nach dieser Säure. In compacterem Zustande entzündet sich das Osmium beim Erhitzen nicht, und es hört auf, sich ferner zu oxydiren, so wie es aus dem Feuer genommen wird.

Verdünnte Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Ueberosmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen werden beide gemeinschaftlich verflüchtigt. Von Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wird bei der Auflösung nur Ueberosmiumsäure und keine Chlorverbindung gebildet. Am leichtesten löst es rauchende Salpetersäure auf, besonders in der Wärme. Wenn das Osmium indessen beim Ausschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist, so löst es sich nicht mehr in Säuren auf. Um es dann darin wieder auflöslich zu machen, mufs es mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat zusammengeschmolzen werden, wobei sich etwas Ueberosmiumsäure verflüchtigt. Wenn man den Rückstand darauf in Wasser auflöst und die Auflösung mit Salpetersäure versetzt, so kann man durch Destillation Ueberosmiumsäure gewinnen. — Wenn getrocknetes Chlorgas über Osmium geleitet wird, so verändert sich dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber das Metall, so sublimirt sich schwarzes Chlorür, das durch längere Einwirkung in mennigrothes Bichlorid übergehn kann. Wendet man feuchtes Chlorgas an, so sublimirt sich eine chromgrüne krystallinische Verbindung von Chlorür und Bichlorid mit Spuren des reinen Bichlorids, und es bildet sich Ueberosmiumsäure, während in dem zurückbleibenden Osmium viel Osmiumbichlorid enthalten ist (Claus).

Bein Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird das metallische Osmium durch das Wasser des Hydrats vollständig oxydirt. Ein geringer Zusatz von salpetersaurem oder von chlorsaurem Kali erleichtert die Oxydation.

Das Iridium bildet mit dem Osmium eine natürliche Legirung, in welcher sich das Osmium weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser auflösen läfst. Gewöhnlich enthält diese Verbindung noch Ruthenium, auch kleine Mengen von Platin und Rhodium. Durch Schmelzen mit einem Gemenge von salpetersaurem oder chlorsaurem Kali und Kalihydrat wird diese Legirung zersetzt, indem sich die Metalle oxydiren. — Um zu sehen, ob das bei Untersuchungen erhaltene Iridium ganz frei von Osmium ist, ist zwar der Geruch der Ueberosmiumsäure, der entsteht, wenn das Iridium beim Zutritt der Luft geglüht wird, ein sehr entscheidendes Merkmal; man hat indessen nach Berzelius ein noch sichreres und bequemeres, nämlich die Wirkung der gasförmigen Ueberosmiumsäure auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Stückchen reines Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in eine Weingeistflamme, so dafs das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal leuchtend, gleich als wenn reines ölbildendes Gas verbrennt. Erhitzt man auf dieselbe Weise Iridium, das Spuren von Osmium enthält, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; es hört das Leuchten auch bald auf, nicht weil alles Osmium schon fortgegangen wäre, sondern weil beide Metalle sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höheren Oxydirung fähig ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, dafs die Verbindung in den inneren nicht brennenden Theil gelangt, so wird sie reducirt; das Metall entzündet sich dann wieder am Rande der äufsern Flamme, glüht einen Augenblick, und macht die Flamme leuchtend. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist noch ganz deutlich, wenn man beim Erhitzen des reducirten Metalls die Bildung der Ueberosmiumsäure durch den Geruch schon nicht mehr mit Deutlichkeit wahrnehmen kann.

Osmiumoxydul. OsO.

Es wird in wasserfreiem Zustand durch Erhitzen des schwefelsauren Osmiumoxydul-Kalis mit kohlensaurem Natron in einem Kohlensäurestrome und Auslaugen der erhitzten Masse mit Wasser erhalten. Es ist grauschwarz und unlöslich in Säuren. Als Hydrat kann es durch längeres Kochen des blauen schweflichtsauren Osmiumoxyduls mit einer sehr concentrirten Lösung von Kalihydrat erhalten werden. Das Kochen, wie auch das Auswaschen mufs bei völligem Ausschlufs der Luft geschehen. Das Hydrat löst sich dann in Chlorwasserstoffsäure zu einer tief indigblauen Lösung von Osmiumchlorür auf,

welche aber beim Zutritt der Luft rasch violett, dann dunkelroth wird, indem sich Sesquichlorid bildet, und endlich eine gelbe Lösung von Bichlorid giebt. Das Oxydulhydrat zieht eben so rasch als das Eisenoxydul Sauerstoff an und oxydirt sich höher, Gegenwart von Kali verzögert in etwas die schnelle Oxydation.

Das dem Oxydule entsprechende Chlorür, das sich beim Erhitzen des Osmiums in trocknem Chlorgase bildet, ist schwarz oder dunkelblauschwarz und giebt eine dunkelblaue Lösung (Claus).

Osmiumsesquioxyd. Os^2O^3.

Das Sesquioxyd des Osmiums oder vielmehr das Sesquichlorid ist in den rosenrothen Salzen des Osmiums enthalten. In reinem Zustand ist das Sesquichlorid wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht gut darzustellen, besser aber seine Doppelverbindungen mit alkalischen Chlormetallen. Man erhält diese durch Reduction der entsprechenden Doppelverbindungen des Bichlorids nur sehr schwer, leichter dadurch, dafs man zu einer concentrirten Lösung von Ueberosmiumsäure Kalihydrat und darauf Ammoniak hinzufügt, die Lösung, wenn die rothbraune Farbe in die gelbe übergegangen ist, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sättigt, und nun rasch bis zur Trocknifs abdampft. Es bleibt die rothe Doppelverbindung des Sesquichlorids mit Chlorkalium (gemengt mit Chlorkalium und Chlorammonium) zurück. Die dunkelrothe Lösung ist, wie alle Osmiumsalze, leicht zersetzbar, besonders beim Erhitzen; sie bräunt sich und setzt ein schwarzes Oxychlorid ab. Der Geschmack ist stark zusammenziehend, mit einem widerlich süfsen Nachgeschmack. Erhitzt man das Salz gelinde in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit kohlensaurem Natron, so erhält man durch Auswaschen mit Wasser das Sesquioxyd in wasserfreiem Zustand. Es ist von schwarzer Farbe und in Säuren unlöslich. Das Hydrat hat eine schmutzig braunrothe Farbe und ist in getrocknetem Zustand in Säuren löslich. — Die Lösung der Salze verhält sich wie folgt:

Kalihydrat bildet in der Lösung einen bräunlich rothen Niederschlag von Sesquioxydhydrat, der zum Theil in Kalihydrat löslich ist; der gelöste Theil fällt beim Erhitzen dunkler gefärbt heraus.

Ammoniak fällt ebenfalls das Hydrat, das aber ammoniakhaltig ist und sich in einem Ueberschufs von Ammoniak löst.

Kohlensaures Kali verhält sich wie Kalihydrat.

Salpetersaures Silberoxyd fällt alles Osmium als einen schmutzig graubraunen Niederschlag, der in Ammoniak ohne Farbenveränderung löslich ist.

Gerbsäure färbt die Lösung beim Erhitzen durch Reduction zu Chlorür blau.

Alkohol mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure färbt die Lösung nach längerer Zeit ebenfalls durch Reduction blau.

Schwefelwasserstoffwasser schlägt sogleich braunschwarzes Schwefelosmium nieder.

Schwefelammonium bewirkt dasselbe, der Niederschlag ist im Fällungsmittel unlöslich.

Osmiumbioxyd. OsO^2.

Unter allen Oxydationsstufen des Osmiums ist die des Bioxyds die festeste und beständigste. In wasserfreiem Zustand ist das Bioxyd unlöslich und indifferent. Man erhält es durch Erhitzen der Doppelverbindungen des Bichlorids mit kohlensaurem Natron als schwarzgraues Pulver, und durch starkes Erhitzen des aus dem osmiumsauren Kali dargestellten Hydrats in einem bedeckten Tiegel, wobei Ueberosmiumsäure, Wasserstoff und Wasser entweichen, als dunkel kupferrothe, metallisch glänzende Stücke. Das Hydrat des Bioxyds erhält man (aber kalihaltig) durch Erhitzen der Lösung des Kaliumosmiumbichlorids mit Kalihydrat. Besser erhält man es aus der Lösung des osmiumsauren Kalis vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure, wodurch die Osmiumsäure in Ueberosmiumsäure und in Osmiumbioxyd zerlegt wird. Man erhält ein schwarzes, lockres, etwas schleimiges Hydrat, das zu schweren schwarzbraunen Stücken mit muschligem Bruch und mit einem schwachen Kupferglanz schillernd eintrocknet. In trocknem Zustand ist es in Chlorwasserstoffsäure sehr schwer löslich, ohne Oxydation unlöslich in Salpetersäure und Schwefelsäure; das noch feuchte Hydrat löst sich etwas leichter, aber nur in Chlorwasserstoffsäure.

Das dem Bioxyd analoge Bichlorid ist mennigroth, ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich; die Lösungen haben eine goldgelbe Farbe, aber sie zersetzen sich sehr schnell, und um so schneller, je verdünnter sie sind; es scheidet sich schwarzes Oxyd aus, Ueberosmiumsäure und freie Chlorwasserstoffsäure bleiben in der Flüssigkeit. Die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure, besonders aber von alkalischen Chlormetallen, verzögern diese Zersetzung; daher sind die Doppelsalze des Osmiumbichlorids in ihren Lösungen weit beständiger als das Bichlorid; aber auch sie zerlegen sich auf eine ähnliche Weise besonders beim Sieden. Man erhält die Verbindung des Bichlorids mit Chlorkalium, wenn man metallisches Osmium mit Chlorkalium mengt und in Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Die Verbindung hat eine rothe Farbe. Sie ist in Alkohol fast unlöslich oder sehr schwerlöslich, in Wasser hingegen auflöslicher; mit der Zeit wird die Lösung grünlich, wodurch sich die beginnende Zersetzung zu erkennen giebt, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur langsam von statten geht, weshalb die Lösung auch anfangs nicht nach Ueberos-

miumsäure riecht. Beim Sieden wird sie schwarz, trübe, riecht nach Ueberosmiumsäure, und reagirt auf freie Chlorwasserstoffsäure, während sie in unzersetztem Zustand neutral reagirt. Die Schwärzung rührt von sich ausscheidendem Oxyde her, wobei die Lösung durch Bildung von Sesquichlorid eine röthliche Farbe annimmt. Aber auch dieses zersetzt sich durch fortgesetztes Sieden, so dafs die Flüssigkeit farblos wird, und alles Bichlorid in Oxyd *), Ueberosmiumsäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

In der Lösung des Salzes bringt Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine Entfärbung, aber sonst keine Veränderung hervor; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so färbt sie sich schwarz von Osmiumbioxyd, es setzt sich dann ein blauschwarzer Niederschlag ab, und darauf wird die Flüssigkeit wieder hell. Durch längeres Stehen wird dieselbe Veränderung, wie durch Kochen, hervorgebracht. — Enthält die Osmiumbichloridlösung Iridiumbichlorid, so entfärbt Kalihydrat zuerst die Flüssigkeit, ohne einen Niederschlag zu bilden; beim Erhitzen schlägt sich schwarzes Osmiumbioxyd zugleich mit Iridiumbioxyd nieder, die Flüssigkeit wird farblos und färbt sich auch nach längerer Zeit nicht blau. — Ist in der Osmiumbichloridlösung Rhodiumsesquichlorid vorhanden, so bewirkt Kalihydrat sogleich einen gelben Niederschlag von Rhodiumsesquioxydhydrat, der beim Erhitzen von sich ausscheidendem Osmiumbioxyd schwarz wird.

Ammoniak verändert die Kalium-Osmiumbichloridauflösung im Anfange ebenfalls nicht; nach längerer Zeit wird jedoch die Flüssigkeit braun gefärbt, und es setzt sich dann ein brauner Niederschlag ab; die Flüssigkeit bleibt aber braun. Beim Erhitzen geschieht dies schneller. Sehr verdünntes Ammoniak bewirkt einen gelblich weifsen Niederschlag, der aber rasch braun wird. In verdünnten Auflösungen wird durch Ammoniak nur eine braune Färbung erzeugt. Durch Zusatz von Wasser verschwindet auch die braune Fällung, welche in concentrirten Auflösungen durch Ammoniak entstanden ist. — Wenn zugleich Iridiumbichlorid zugegen ist, so verhält sich Ammoniak wie Kali unter gleichen Umständen. Viel Ammoniak löst Alles auf; beim Kochen bräunt sich die Lösung; es bildet sich ein braungelber Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt aber braun. — Bei Gegenwart von Rhodiumbichlorid wirkt Ammoniak wie Kalihydrat. Viel Ammoniak löst Alles auf; beim Erhitzen fällt ein braunes Gemenge beider Oxyde heraus.

Kohlensaures Kali verändert die Kalium-Osmiumbichloridauflösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In concentrirten Auflösungen

*) Das ausgeschiedene Oxyd enthält etwas Chlor und ist eigentlich ein Oxychlorid.

wird durch das Reagens, wenn die Auflösung desselben ebenfalls concentrirt ist, eine hellbraune Fällung erzeugt, welche aber nur aus ausgeschiedenem Salze besteht, das in kohlensaurem Kali schwerer löslich als in Wasser ist. — In etwas verdünnteren Auflösungen entsteht nach längerer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Osmiumbioxyd, und die überstehende Flüssigkeit ist oft durch suspendirtes Bioxyd bläulich gefärbt. Durch Erhitzen entsteht in allen Fällen ein schwarzer Niederschlag, und die über demselben stehende Flüssigkeit wird farblos.

Zweifach-kohlensaures Kali wirkt ähnlich wie einfach-kohlensaures Kali, doch entsteht der schwarze Niederschlag erst durch Kochen.

Kohlensaures Natron schlägt das Salz aus seinen concentrirten Auflösungen nicht nieder. Es bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur ein geringer, beim Erhitzen ein stärkerer, schwarzer Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit ist farblos.

Kohlensaures Ammoniak bringt, wenn die Auflösung concentrirt ist, wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali, eine hellbraune Fällung von ausgeschiedenem Salze hervor. Durch längeres Erhitzen verflüchtigt sich das kohlensaure Ammoniak ohne eine Fällung zu bewirken.

Salpetrichtsaures Kali bringt selbst beim Kochen keine sichtbare Veränderung hervor.

Phosphorsaures Natron verändert die Lösung anfangs nicht; nach längerer Zeit entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit.

Borax bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor; beim Erhitzen aber entsteht ein schwarzer Niederschlag. Hierdurch unterscheiden sich die Osmiumbichloridverbindungen wesentlich von den analogen des Iridiums (S. 364).

Oxalsäure verändert auch nach längerer Zeit die Lösung nicht.

Ameisensaures Natron bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor; beim Erhitzen entsteht aber ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Osmium.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid wirken eben so. Durch Erhitzen mit Kaliumeisencyanür wird die Auflösung grün, dann (nach Claus) dunkelbraun.

Quecksilbercyanid bewirkt anfangs keine Veränderung, beim Erhitzen entsteht (nach Claus) eine grüne Farbe und endlich ein grüner Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt einen gelblichweifsen (nach Claus hell braunröthlichen) Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen schwarzen (nach Claus dunkelolivengrünen) Niederschlag von Silberosmiumbichlorid, der

durch Behandlung mit Ammoniak röthlichbraun wird. Salpetersäure stellt den ursprünglichen Niederschlag wieder her.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt keine Reaction, was von Wichtigkeit ist, da die Lösungen der übrigen Platinmetalle, das Platin und Ruthenbichlorid ausgenommen, starke Niederschläge mit diesem Reagens hervorbringen.

Schwefelsaures Eisenoxydul bringt keine Veränderung in der Auflösung hervor. (Nach Claus erfolgt bei starkem Erhitzen eine Reaction, jedoch schwierig).

Zinnchlorür giebt einen bräunlichen Niederschlag.

Jodkalium verändert im Anfange die Lösung nicht; nach längerem Stehen wird aber dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit bewirkt. (Nach Claus färbt sich durch Jodkalium die Lösung schnell dunkler, und nimmt später, ohne einen Niederschlag zu bilden, eine tief purpurrothe Farbe an, die sich beim Erhitzen nicht verändert).

Eine Lösung von Gerbsäure reagirt anfangs nicht, beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau, was charakteristisch ist, da diese Säure sonst auf keine Lösung eines der sogenannten Platinmetalle aufser der des Rutheniums wirkt (Claus).

Schwefelwasserstoffwasser verändert anfangs die Lösung nicht; nach längerem Stehen erfolgt ein bräunlichgelber Niederschlag von Schwefelosmium. Beim Erhitzen fällt das Schwefelosmium sogleich.

Schwefelammonium bringt einen bräunlichgelben Niederschlag von Schwefelosmium hervor, das in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht ganz unauflöslich ist, aber durch Säuren aus dieser Lösung vollständig gefällt wird.

Metallisches Zink schlägt das Osmium aus seinen Auflösungen als schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

Osmiumsäure. OsO^3.

Sie ist in isolirtem Zustande nicht bekannt, und nur in Verbindung mit Basen dargestellt. Das Kalisalz erzeugt sich leicht, wenn Ueberosmiumsäure mit Kalihydratauflösung übersättigt wird. Fügt man zu dieser Auflösung etwas Alkohol oder salpetrichtsaures Kali, so wird die Zersetzung beschleunigt, die aber auch ohne das erfolgt, denn durch blofses Abdampfen einer Lösung von Ueberosmiumsäure mit einem Ueberschufs von Kalihydrat bildet sich osmiumsaures Kali *). Nur bei einem Ueberschufs von Kalihydrat kann sich das osmiumsaure Kali in der Lösung erhalten. Enthält sie diesen nicht, so oxy-

*) Die Einwirkung des Kalihydrats auf Ueberosmiumsäure ist ganz ähnlich der auf Uebermangansäure (S. 239).

dirt sich an der Luft die Osmiumsäure zu Ueberosmiumsäure. Wird eine Lösung von osmiumsaurem Kali längere Zeit in starkem Sieden erhalten, so zerfällt die Osmiumsäure in Osmiumbioxyd und in Ueberosmiumsäure, welche sich theilweise verflüchtigt (Claus).

Die osmiumsauren Alkalien sind in Wasser auflöslich; die Lösung hat eine schmutzig grüne Farbe. Das Baryterdesalz ist in Wasser unlöslich. In Alkohol sind die alkalischen Salze nicht auflöslich.

Durch Säuren, namentlich durch Schwefelsäure, wird die Osmiumsäure in den Auflösungen der alkalischen Salze sogleich in Osmiumbioxydhydrat, welches hartnäckig einen Theil der zur Fällung angewandten Säure zurückhält, und in Ueberosmiumsäure zersetzt. Auch schweflichte Säure entwickelt aus ihnen Ueberosmiumsäure, bringt aber dann schnell einen schön indigblauen Niederschlag hervor. — Salpetersäure aber oxydirt die Osmiumsäure zu Ueberosmiumsäure.

Setzt man zu einer Auflösung von osmiumsaurem Kali Ammoniak, so wird sie braun, aber Kalihydratauflösung bringt, indem das Ammoniak verjagt wird, wiederum osmiumsaures Kali hervor. Eine Auflösung von Chlorammonium hingegen erzeugt einen gelben Niederschlag (Osmiamid), der in Wasserstoffgas reducirt, metallisches Osmium mit metallischem Glanze giebt.

Ueberosmiumsäure (Osmiumsäure). OsO^4 *).

Die Ueberosmiumsäure bildet in wasserfreiem Zustande, wie sie durch Oxydation des Osmiums erhalten wird, eine weifse, krystallinische Masse. Durch die Wärme der Hand wird sie weich; bei etwas erhöhter Temperatur schmilzt sie; bei stärkerer Hitze, ungefähr bei der des kochenden Wassers, kommt sie ins Sieden, verflüchtigt sich, und bildet weifse Tropfen und Krystallnadeln an dem kälteren Theile des Glases, in welchem der Versuch angestellt wird. Auf glühenden Kohlen wird sie unter Detonation reducirt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur hat die Ueberosmiumsäure einen sehr starken, stechenden, höchst unangenehmen Geruch; ihr Dampf greift nicht nur die Nase, sondern auch die Augen an. In Wasser löst sie sich nur langsam auf; erhitzt man sie damit, so schmilzt sie unter dem Wasser zu Kügelchen, wie Phosphor. Die wässerige Auflösung riecht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, stark, und ebenso, wie die trockene Ueberosmiumsäure,

*) Dieses höchste Oxyd des Osmiums hat nicht, wie man aus seiner Zusammensetzung erwarten sollte, die Eigenschaften einer starken Säure; es hat nicht einmal, wie aus dem Verhalten gegen Kalihydrat hervor geht, die Eigenschaften einer schwachen Säure. Claus nennt sie Osmiumhypersäure, um anzudeuten, dafs sie zur Osmiumsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Hyperoxyde zu den Oxyden.

sie hat keinen sauren, sondern einen pfefferartigen Geschmack. Sie ist farblos, und röthet das Lackmuspapier fast gar nicht.

Wird die wässerige Auflösung der Ueberosmiumsäure mit Auflösungen von reinen Alkalien vermischt, so erhält sie eine gelbe Farbe, und der Geruch der Ueberosmiumsäure verschwindet in verdünnten Lösungen, aber nicht in concentrirten Lösungen von Kalihydrat. Die gelbe Farbe, welche die Lösung bei der Vermischung mit Kalihydrat annimmt, rührt von einer Zersetzung und von Bildung von osmiumsaurem Kali her.

In dieser Lösung ist die Ueberosmiumsäure durch eine so geringe Verwandtschaft mit Kali verbunden, dafs sich der gröfste Theil der Ueberosmiumsäure abdestilliren läfst, ein anderer Theil geht unter Sauerstoffentwicklung in osmiumsaures Kali über, welches durch ferneres Erhitzen in Ueberosmiumsäure, Osmiumbioxyd und Kalihydrat zerfällt. Leitet man in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat, in welcher man Osmiumbioxydhydrat suspendirt hat, Chlorgas, so destillirt, ohne andere Erwärmung als die, welche durch die Einwirkung des Chlors auf das Kalihydrat entsteht, Ueberosmiumsäure über, lange bevor das Kali mit Chlor gesättigt ist.

Wird ein Gemenge von Ueberosmiumsäure und Kalihydrat mit einem mit Alkohol befeuchteten Glasstabe berührt, so bildet sich langsam osmiumsaures Kali, welches noch langsamer und nicht vollständig zu Osmiumbioxyd reducirt wird.

Ammoniak reducirt die Ueberosmiumsäure nicht weiter als zu Bioxyd, indem sich Stickstoff entwickelt. Das sich ausscheidende braune Bioxyd nimmt Ammoniak auf, wenn dieses im Ueberschufs vorhanden ist, und bildet eine Ammoniakbase; wirkt gleichzeitig Kalihydrat darauf ein, so verbindet sich das Oxyd mit dem frei werdenden Stickstoff und mit Kali zu osman- überosmiumsaurem Kali.

Wenn man zu den Auflösungen des überosmiumsauren Kalis Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure setzt, so kann durch Erhitzen die Ueberosmiumsäure abdestillirt werden.

Schwefelsaures Eisenoxydul reducirt die Ueberosmiumsäure, und bewirkt in den Auflösungen derselben einen dunkelschwarzen Niederschlag von Osmiumbioxyd, gemengt mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

Zinnchlorür bringt eine braune Fällung hervor, die durch Chlorwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren das Osmium metallisch aus einer Auflösung der Ueberosmiumsäure, wenn eine andere Säure hinzugesetzt ist; aber sehr häufig geschieht dies nicht ganz vollständig. Selbst Zink reducirt die Ueberosmiumsäure aus ihren Auflösungen nur langsam und unvollständig.

Chlorwasserstoffsäure verändert die Lösung der Ueberosmiumsäure nicht, und entwickelt kein Chlor. Auch selbst durch Alkohol wird dann die Lösung nicht verändert. Setzt man aber zu dem alkoholhaltigen Gemisch etwas Kalihydrat, so dafs sich ein Doppelsalz bilden kann, so nimmt die Lösung nach Verlauf einiger Tage die Farbe einer Lösung von Kaliumosmiumbichlorid an.

Legt man in die Auflösung der Ueberosmiumsäure ein schweflichtsaures Salz, so färbt sich die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur eine kleine Menge von Ueberosmiumsäure enthält, tief blauviolett, und es scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag von schweflichtsaurem Osmiumoxydul ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der blauschwarze Niederschlag sich vermehrt. Wenn die blaue Flüssigkeit auch mit sehr vielem Wasser verdünnt wird, so erscheint sie dennoch blau, oder violett. In einer sehr verdünnten Auflösung erhält sich die violette Farbe weit länger, als in einer concentrirten.

Gerbsäure färbt die Lösung der Ueberosmiumsäure blau.

Schwefelwasserstoffwasser giebt in den Auflösungen der Ueberosmiumsäure einen braunschwarzen, in concentrirten Lösungen einen schwarzen Niederschlag von einer Mengung von Schwefel mit Schwefelosmium, oder vielleicht mit einem Osmiumoxysulfuret. Derselbe bleibt lange suspendirt, und setzt sich nur dann leicht ab, wenn Chlorwasserstoffsäure oder eine andere freie Säure hinzugefügt wird. Trocknet man das Schwefelosmium bei 100°, so fängt es an sich zu oxydiren und zu verglimmen.

Schwefelammonium giebt in der Auflösung der Ueberosmiumsäure einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Gegen sehr viele organische Substanzen verhält sich die Ueberosmiumsäure als ein starkes Oxydationsmittel. Ihre wässerige Lösung entfärbt die Indigoauflösung, macht Jod aus Jodkalium frei, verwandelt Alkohol in Aldehyd und Essigsäure und die Kohlenhydrate in Oxal- und Kohlensäure. Zucker jedoch scheint lange der oxydirenden Wirkung der verdünnten Ueberosmiumsäure zu widerstehen, Fett hingegen wird leicht oxydirt. Bei diesen Oxydationen wird in den meisten Fällen die Ueberosmiumsäure zu Osmiumbioxyd reducirt, das als schwarzer Niederschlag sich ausscheidet, welchen man früher für metallisches Osmium hielt.

Die Osmiumverbindungen können also sehr leicht daran erkannt werden, dafs ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschufs von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Ueberosmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dafs sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie

auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft denselben charakteristischen Geruch entwickelt. — Wenn indessen die Osmiumverbindungen Iridium enthalten, so widerstehen sie weit stärker der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffs als sonst. In diesem Fall ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoffgas zu reduciren, da man kleine Mengen von Osmium in metallischem Iridium entdecken kann, wie oben S. 368 gezeigt ist.

XXXVI. Ruthen. Ru.

Das Ruthen, wenn es aus dem Sesquioxyde durch Wasserstoff reducirt wird, bildet grauweifse, metallglänzende, eckige Stücke, welche porös und dem Iridium sehr ähnlich sind, wird es aus dem Ammoniumruthensesquichlorid durch Erhitzen erhalten, so ist es schwammig und weifs. Das poröse Ruthen hat ein spec. Gewicht von 8,6, ist sehr spröde und läfst sich leicht zu einem feinen schwarzgrauen Pulver zerreiben. Es ist nach dem Osmium das am schwersten schmelzbare Platinmetall (Claus). Im Knallgasgebläse kann es indessen geschmolzen werden; beim Schmelzen verflüchtigt sich ein Theil unter Verbreitung eines Geruchs nach Ueberruthensäure. Es spratzt wie Platin. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Ruthens ist 11,0 bis 11,4 (Deville und Debray). — Die Löslichkeit des Ruthens in Säuren ist eben so gering, als die des Iridiums und Rhodiums, denn bei der Behandlung mit Königswasser löst sich nur ein sehr geringer Theil davon auf. Von allen Platinmetallen hat das Ruthen nächst dem Osmium die gröfste Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden; es verwandelt sich schon leicht beim Glühen an der Luft und vor der oxydirenden Flamme des Löthrohrs in ein blauschwarzes Oxyd. Mit Borax zusammengeschmolzen, ertheilt es demselben keine Farbe und löst sich nicht auf. Beim Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird es nicht oxydirt und gelöst. Die Oxyde des Ruthens werden zwar durch Wasserstoffgas reducirt, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wie die der übrigen Platinmetalle, sondern erst beim Erhitzen. — Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird das Ruthen unter Wasserstoffentwicklung bei einer gar nicht starken Hitze vollständig oxydirt. Ein geringer Zusatz von salpetersaurem oder chlorsaurem Kali erleichtert jedoch die Oxydation. Die geschmolzene Masse ist bei reinem Ruthen schwarzgrün, beim Erkalten wird sie jedoch durch Wasseranziehung orange.

Mengt man das Ruthen mit Chlorkalium oder Chlornatrium, und erhitzt es in einem Strome von Chlorgas, so bildet sich Kalium oder Natriumruthensesquichlorid.

Ruthenoxydul. RuO.

Es wird durch Glühen des Chlorürs mit kohlensaurem Natron in einer Atmosphäre von Kohlensäure, und durch Behandeln der geglühten Masse mit Wasser erhalten. Es bildet ein schwarzgraues Pulver, das kein Alkali enthält, und sich nicht in Säuren löst. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür, Ru Cl, welches man erhält, wenn man pulverförmiges Ruthen bei schwacher Glühhitze mit trockenem Chlorgas behandelt (wobei das Sesquichlorid des Ruthens sich verflüchtigt, und das Chlorür zurückbleibt), ist nach dieser Bereitung vollkommen unlöslich in Säuren, selbst in Königswasser. Auch durch Auflösungen von Alkalien wird es nicht, oder nur sehr wenig, angegriffen, selbst wenn eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat mit dem Chlorür bis zur Trocknifs abgedampft wird. Wasser zieht dann nur Alkali aus, und Chlorwasserstoffsäure und selbst Königswasser lösen aus dem ungelösten Chlorür nur etwas Sesquichlorid mit grünlicher Farbe auf.

Ruthensesquioxyd. Ru^2O^3.

Ist dasselbe durch anhaltendes Glühen des feinzerriebenen Metalls an der Luft bereitet, so hat es eine blauschwarze Farbe, ist unlöslich in Säuren und wird von Wasserstoff nur beim Erhitzen reducirt. Das Hydrat des Sesquioxyds wird durch Fällen der Auflösung des Sesquichlorids vermittelst Lösungen von reinen oder kohlensauren Alkalien erhalten. Es ist schwarzbraun und löst sich leicht in Säuren auf; die Auflösungen haben eine pomeranzengelbe Farbe. In einem Ueberschufs von Alkalien ist es nicht löslich; wohl aber enthält es, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, noch Alkali. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas verliert es sein Wasser unter starkem Erglühen und wird unlöslich in Säuren.

Das dem Sesquioxyd entsprechende Sesquichlorid, welches man erhält, wenn man eine Auflösung des ruthensauren Kali's mit einer Säure fällt, das erhaltene schwarze Oxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Lösung zur Trocknifs abdampft, ist eine braungelbe, krystallinische, sehr zerfliefsliche Masse, welche bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün und an einigen Stellen blau wird. Sie löst sich unter Zurücklassung einer geringen Menge von einem gelbbraunen, basischen Salze in Wasser und auch in Alkohol auf. Die Lösung in Wasser hat eine schön orangegelbe Farbe und einen rein zusammenziehenden, nicht metallischen Geschmack.

Diese Lösung des Sesquichlorids, in welcher das Ruthen am häufigsten erhalten wird, zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs sie sich beim Erhitzen in schwarzbraunes Sesquioxyd und in freie Chlorwas-

serstoffsäure zersetzt. Das so ausgeschiedene Sesquioxyd, welches sehr lange suspendirt bleibt, hat eine ganz unglaublich tingirende Kraft, so dafs ein paar Milligramme im Stande sind, ein halbes Pfund Wasser fast undurchsichtig zu machen. — Gegen die Reagentien zeigt die Auflösung folgendes Verhalten:

Kalihydrat fällt aus der Lösung Ruthensesquioxydhydrat vollständig als schwarzen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit hat zwar eine grüne Farbe, die aber nur von suspendirtem Sesquioxyd herrührt.

Ammoniak verhält sich ähnlich, nur bleibt ein Theil des Sesquioxyds gelöst. Versetzt man die Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak, so löst sich Alles mit grünlich brauner Farbe auf; beim Erhitzen fällt Sesquioxyd heraus, aber verbunden mit Ammoniak (mit demselben vielleicht eine Ammoniakbase bildend); die gelb gefärbte Flüssigkeit enthält jedoch noch viel davon gelöst, denn fügt man zu dieser Schwefelammonium, so fällt bei Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure braunes Schwefelruthen nieder.

Kohlensaures Kali und Natron, so wie phosphorsaures Natron fällen bei gewöhnlicher Temperatur schwarzbraunes Sesquioxydhydrat, welches in einem Ueberschusse der Fällungsmittel nicht auflöslich ist. Die Fällung ist jedoch nicht vollkommen; ein Theil des Sesquioxyds bleibt in der Flüssigkeit.

Salpetrichtsaures Kali im Ueberschufs bringt keinen Niederschlag hervor, aber die Lösung färbt sich orangegelb, indem sich ein in Wasser und Alkohol lösliches salpetrichtsaures Doppelsalz bildet.

Borax bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, aber eine grünlich gelbe Färbung. Beim Erhitzen fällt Sesquioxydhydrat heraus.

Ameisensaures Natron entfärbt beim Erhitzen die Lösung des Sesquichlorids, ohne metallisches Ruthen abzuscheiden.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen schwarzen Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit wird rosenroth. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Chlorsilber und Ruthensesquioxyd; letzteres löst sich nach längerer Zeit in der Salpetersäure auf, während das Chlorsilber mit weifser Farbe zurückbleibt. Setzt man zu dieser Auflösung Ammoniak im Ueberschufs, so löst sich das Chlorsilber, und das Sesquioxyd schlägt sich nieder.

Kaliumeisencyanür entfärbt im Anfange die Lösung, welche nach einiger Zeit grün wird.

Kaliumeisencyanid giebt eine rothbraune Fällung.

Quecksilbercyanid bewirkt anfangs keine Veränderung, aber nach einigen Stunden färbt sich die Flüssigkeit grün, und nach 24 Stunden blau. Ein Gehalt von Iridium macht diese Reaction intensiver.

Kocht man die Lösung sogleich nach dem Zusatz von Quecksilbercyanid, so entsteht die blaue Reaction nicht, sondern es erfolgt ein schwarzer Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen rosenrothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit bräunlich wird.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen purpurrothen, in's Schwärzliche sich ziehenden Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist rosenroth.

Jodkalium bringt anfangs keine Veränderung hervor; erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen wird schwarzes Ruthensesquijodid gefällt.

Rhodankalium bewirkt sogleich keine Reaction, dann wird die Flüssigkeit röthlich und allmälig tief purpurroth; beim Erhitzen geht diese Farbe in das schönste Violett über. Diese Reaction ist eine der ausgezeichnetsten für das Ruthen, indem das Rhodankalium auf die Lösungen der übrigen Platinmetalle fast gar nicht einwirkt. Leider indessen tritt diese Reaction nicht ein, wenn die Lösung des Ruthens andere Platinmetalle enthält; es müfste denn das Ruthen in gröfserer Menge darin enthalten sein.

Zink färbt im Anfange die Lösung lasurblau, es fällt darauf Ruthen heraus, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Gerbsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erhitzen nehmen verdünnte Lösungen eine blaugrüne Farbe an.

Behandelt man die Lösung des Sesquichlorids mit Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt anfangs keine Einwirkung, nach einiger Zeit wird braunes Schwefelruthen gefällt, und die Flüssigkeit nimmt eine schöne, lasurblaue Farbe an, wodurch die Gegenwart des Ruthens sich vorzugsweise zu erkennen giebt. Die Farbe rührt wahrscheinlich von Bildung eines löslichen Chlorürs her. Mit Schwefelwasserstoffwasser kann wegen der grofsen Verdünnung die Reaction nicht deutlich wahrgenommen werden. Die blaue Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig. Sie giebt mit Ammoniak einen violettblauen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit grau wird; die Flüssigkeit hat dann eine schmutzig gelbe Farbe. Dampft man die blaue Chlorürlösung ab, so nimmt sie bei starker Concentration eine schöne, chromgrüne Farbe an, so dafs die Flüssigkeit durch ihr Aussehen von einer Auflösung von Chromchlorid nicht zu unterscheiden ist. Ammoniak giebt mit derselben einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich zum Theil mit kirschrother Farbe wieder auflöst, zum Theil in ein schwarzes unlösliches Oxyd sich verwandelt. Sowohl das blaue als auch das grüne Chlorür verwandeln sich in Sesquichlorid, wenn sie mit Salpetersäure erhitzt werden. Ist die Lösung des blauen Chlorürs etwas verdünnt und

mit vieler Chlorwasserstoffsäure vermischt, so wird sie beim Erhitzen farblos. Auch schweflichte Säure bewirkt vollständige Entfärbung.

Schwefelammonium fällt schwarzbraunes Schwefelruthen, welches in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sehr wenig, mit gelblicher Färbung löslich ist. Durch Uebersättigen mit einer Säure wird das Schwefelruthen aus dieser Lösung vollständig gefällt. Kocht man eine durch kohlensaures Kali oder Natron neutral gemachte Lösung des Sesquichlorids einige Augenblicke mit einer Lösung von salpetrichtsaurem Kali, so entsteht nach dem Abkühlen durch ein oder zwei Tropfen farblosen Schwefelammoniums eine prächtig karminrothe Färbung. Auf Zusatz von mehr Schwefelammonium verschwindet dieselbe, indem Schwefelruthen gefällt wird. Diese Reaction wird nicht, wie die durch Rhodankalium oder Schwefelwasserstoff, durch die Gegenwart der andern Platinmetalle wesentlich beeinträchtigt und ist defshalb ein sehr gutes Mittel, das Ruthen nachzuweisen. Wenn die Quantität des Ruthens sehr gering ist, oder bei Gegenwart sehr grofser Mengen anderer Platinmetalle, ist es besser, nach dem Zusatz des kohlensauren und salpetrichtsauren Kalis die Lösung bis zur Trocknifs abzudampfen, die trockne Masse mit absolutem Alkohol auszuziehen und das Filtrat mit Schwefelammonium zu prüfen (Gibbs).

Die concentrirte Auflösung des Sesquichlorids giebt mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische, ins Violette spielende Niederschläge. Diese Doppelsalze sind in Wasser sehr schwer löslich, und in Alkohol unlöslich. Sie sind schwer von den Salzen des Iridiumbichlorids zu unterscheiden. — Läfst man die Lösung des Kaliumruthensesquichlorids in Wasser einige Zeit stehen, so trübt sich die Flüssigkeit, wird schwarz und es scheidet sich schwarzes Oxychlorid ab. Durch Erhitzen erfolgt diese Zersetzung sogleich.

Ist die Lösung des Ruthensesquichlorids mit den Lösungen anderer Platinmetalle gemengt, so entstehen zum Theil eigenthümliche Reactionen. Es soll daher das Verhalten dieser Mengungen gegen Reagentien angegeben werden.

Wenn in dem Ruthensesquichlorid Osmiumbichlorid enthalten ist, so erzeugt Kalihydrat nur eine geringe Trübung und eine grünlich gefärbte Flüssigkeit; beim Erhitzen aber fallen die Oxyde beider Metalle als ein schwarzer Niederschlag heraus.

Ammoniak, in geringer Menge hinzugefügt, scheidet etwas Ruthensesquioxyd ab; viel Ammoniak bildet eine olivengrüne Lösung, welche beim Erhitzen braun wird, und einen sehr geringen gelblichbraunen Niederschlag ausscheidet.

Salpetersaures Silberoxyd bringt den dunkel olivengrünen Niederschlag des Osmiums hervor, aber die geklärte Flüssigkeit läfst durch ihre rosenrothe Farbe die Gegenwart des Ruthens erkennen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig violetten Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd giebt nur die purpurfarbene Reaction des Ruthens, die Farbe ist jedoch durch die Gegenwart des Osmiums schmutzig schwarzroth.

Schwefelammonium erzeugt einen geringen Niederschlag von Schwefelruthen, durch einen Ueberschufs wird die Flüssigkeit heller von Farbe. Beim Erhitzen scheidet sich Schwefelruthen ab, ein grofser Theil aber bleibt gelöst.

Enthält das Ruthensesquichlorid Iridiumbichlorid, so bewirkt Kalihydrat einen schwarzen Niederschlag; bei einem Ueberschufs von Kali löst sich Alles zu einer grünen Flüssigkeit auf, und erst beim Erhitzen fällt Ruthen- und zugleich Iridiumsesquioxyd, während die Flüssigkeit farblos bleibt. Die Gegenwart des Ruthens befördert die Fällung des Iridiumsesquioxyds und verhindert die charakteristische blaue Reaction des Iridiums.

Durch Ammoniak wird die Flüssigkeit anfangs entfärbt, dann tritt eine Röthung ein, und bei einem gewissen Verhältnifs des Iridiums zum Ruthen wird sie tief purpurroth. Beim Erhitzen geht die rothe Farbe in eine tiefblaue über, und Chlorwasserstoffsäure giebt damit gekocht eine constant blaue Lösung, während die Lösung der beiden Platinmetalle einzeln braunroth werden, wenn man sie auf dieselbe Weise mit Ammoniak und Chlorwasserstoffäure behandelt.

Salpetersaures Silberoxyd bringt einen braunen Niederschlag hervor, was weder der Reaction des Iridiums noch des Ruthens allein entspricht. Dadurch, dafs die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rosenroth wird, kann die Gegenwart des Ruthens erkannt werden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt weder die Reaction des Iridiums, noch die des Ruthens, sondern einen schmutzig weifsen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd hingegen giebt die tief purpurrothe Reaction des Ruthens.

Rhodankalium bewirkt die purpurrothe Färbung, welche nach dem Erhitzen ins Violette übergeht. Indessen bei zu viel Iridium und zu wenig Ruthen erfolgt diese Reaction nicht.

Wenn die Lösung des Ruthensesquichlorids Rhodiumsesquichlorid enthält, so erzeugt Kalihydrat nur eine schwache Trübung, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach reiner roth. Beim Erhitzen fällt gelblichgraues, ruthenhaltiges Rhodiumsesquioxyd nieder, und die Flüssigkeit bleibt gelb. Durch einen Ueberschufs von Kali wird Alles mit grüner Farbe aufgelöst; beim Erhitzen trübt sich die Lösung und es fällt etwas schwärzlichgraues Oxyd heraus, während

die Flüssigkeit olivengrün gefärbt bleibt. Es vermittelt also das Rhodium die Löslichkeit des Ruthensesquioxyds in Kali.

Durch Ammoniak wird anfangs keine Veränderung hervorgebracht, darauf aber wird die rothgelbe Flüssigkeit grünlich gelb, und es setzt sich endlich ein geringer grüngelber Niederschlag ab. Durch Erhitzen löst sich Alles wieder zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus der später etwas dunkelgefärbtes Oxyd herausfällt. Viel Ammoniak bildet eine hellgelbe, durchsichtige Lösung, welche beim Erhitzen eine grünliche Farbe annimmt, und erst nach einiger Zeit fällt eine geringe Menge eines schmutzigen, flockigen Niederschlages. Also vermittelt das Rhodiumsesquioxyd auch die Löslichkeit des Ruthensesquioxyds in Ammoniak.

Salpetersaures Silberoxyd bildet einen fleischfarbenen Niederschlag, der mit Ammoniak übergossen sich mit brauner Farbe löst, also weder die Reactionen des Ruthens noch die des Rhodiums zeigt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen hell ziegelrothen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak durch ausgeschiedenes Quecksilberoxydul geschwärzt wird.

Essigsaures Bleioxyd bringt eine schmutzig-violette Fällung hervor, die durch Ammoniak nicht gelöst und verändert wird.

Rhodankalium giebt anfangs die purpurfarbene Ruthen-Reaction, dann beim Erhitzen eine dunkelbraune, undurchsichtige Flüssigkeit.

Wenn Palladiumchlorür in der Lösung des Ruthensesquichlorids enthalten ist, so erfolgt durch Kalihydrat anfangs eine schwarze Trübung; erst beim Kochen scheiden sich beide Oxyde mit schwarzbrauner Farbe aus. Durch ein Uebermaafs von Kali wird Alles zu einer olivengrünen Flüssigkeit aufgelöst; beim Erhitzen werden die Oxyde gefällt und die Flüssigkeit wird farblos.

Wird eine geringe Menge von Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, welcher einem unreinen Ammoniumplatinchlorid ähnlich ist; durch einen Ueberschufs von Ammoniak wird fast nichts gelöst. Es wird also durch die Gegenwart des Ruthens die Löslichkeit der Palladium-Verbindung in Ammoniak aufgehoben. Fügt man zur Lösung beider Metalle sogleich sehr viel Ammoniak, so erfolgt eine vollständige Lösung mit gelber Farbe; erst nach längerem Stehen sondert sich eine geringe Menge eines gelblichbraunen Niederschlags ab. In diesem Falle wird die Löslichkeit des Ruthensesquioxyds durch das Palladium vermittelt.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben, fast weifsen Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe; es ist also die Ruthen-Reaction zum Vorschein gekommen. Ammoniak löst fast Alles auf.

Durch essigsaures Bleioxyd erfolgt die purpurfarbene Ruthen-Reaction.

Quecksilbercyanid bewirkt im Anfange die Fällung des reinen Cyanpalladiums; beim Erhitzen wird der Niederschlag dunkler, und endlich nimmt er eine dunkelgrüne Farbe an, während die Flüssigkeit farblos wird.

Rhodankalium giebt die schöne Purpurfarbe der Ruthen-Reaction; beim Erhitzen erscheint die violette Farbe nicht, sondern an deren Stelle eine starke Trübung von schwarzbrauner Farbe.

Ruthenbioxyd. RuO^2.

Man kann dasselbe am besten auf folgende Weise darstellen. Aus einer Lösung des Ruthens, gleichviel ob Sesquichlorid oder ruthensaures Kali, wird durch Schwefelwasserstoff, in letzterm Falle mit Beihülfe von Säuren, Schwefelruthen gefällt, welches dann durch Salpetersäure oxydirt wird, wobei sich stets schwefelsaures Ruthenbioxyd bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man durch Kali- oder Natronhydrat das Bioxyd als Hydrat (mit 5 At. Wasser), die Fällung erfolgt indessen erst beim Abdampfen und ein bedeutender Theil des Bioxyds bleibt in der Lösung. Frisch gefällt ist das Bioxydhydrat ein schleimiger dunkelocherfarbener Niederschlag, der beim Trocknen stark schwindet und rostfarbene Stücke bildet. Es löst sich leicht in Säuren auf, die Lösung ist hellgelb und hat einen bitteren Geschmack. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird beim Concentriren schön roth und giebt beim Abdampfen Ruthenbichlorid, das sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol mit tief himbeerrother Farbe löst, so daſs die Lösung von einer Rhodiumlösung nicht unterschieden werden kann. Das Ruthenbioxydhydrat löst sich, besonders in frisch gefälltem Zustande, leichter in Alkalien, als das Rhodiumsesquioxydhydrat, und zwar, wie dieses, mit hellgelber Farbe. Erhitzt man das Bioxydhydrat bis nahe an 300°, so verliert es ohne Farbenveränderung einen Theil seines Wassers, stärker erhitzt verpufft es plötzlich ohne Feuererscheinung zu einem schwarzen Rauche.

Dampft man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Bioxydhydrats mit einem Zusatze von Chlorkalium oder Chlorammonium zur Krystallisation ab, so erhält man die in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Verbindungen des Bichlorids mit den alkalischen Chlormetallen *). Dieselben sind den Doppelsalzen der Chloride der andern Platinmetalle gleich zusammengesetzt und isomorph, aber die am leich-

*) Man kann das Kaliumsalz auch erhalten, wenn man Ruthen mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat schmelzt, und die Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, bis das ausgeschiedene schwarze Sesquioxyd sich gelöst hat.

testen löslichen von ihnen. Sie haben einen bittern Geschmack, aber nicht den zusammenziehenden des Sesquichlorids.

In der Lösung des Kaliumdoppelsalzes bringt Kalihydrat auch nach längerer Zeit keine Veränderung hervor (zum Unterschied von den Rhodiumsesquichloridlösungen). Beim Erhitzen geht die rothe Farbe in eine hellgelbe über, aber erst bei stärkerem Concentriren fängt das Bioxyd an sich auszuscheiden, jedoch nur theilweise. Hat man zu viel Kalihydrat angewandt, so scheidet sich auch beim Concentriren nichts aus; durch einen geringen Zusatz von Säure entsteht dann in dieser Lösung ein Niederschlag von Bioxydhydrat.

Ammoniak wirkt anfangs wie Kalihydrat; beim Concentriren scheidet sich ein isabellfarbener Niederschlag aus (die Chlorverbindung einer ammoniakhaltigen Ruthenbase).

Kohlensaures Kali und Natron verhalten sich wie Kalihydrat.

Salpetrichtsaures Kali im Ueberschufs bewirkt sehr langsam, rascher beim Erhitzen, eine orangegelbe Färbung; diese Lösung verhält sich gegen Schwefelammonium, wie die mit salpetrichtsaurem Kali behandelte Lösung des Sesquichlorids (S. 381).

Jodkalium färbt die Lösung nach einiger Zeit braun.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen rosenrothen Niederschlag (wie in Rhodiumsesquichloridlösungen) und salpetersaures Quecksilberoxyd einen hellgelben.

Durch essigsaures Bleioxyd entsteht keine Veränderung (wie beim Osmiumbichlorid).

Kaliumeisencyanür verändert die Lösung anfangs nicht; beim Erhitzen wird sie dunkelbraun und undurchsichtig.

Rhodankalium verhält sich anfangs wie Kaliumeisencyanür; später wird beim Erhitzen die Lösung dunkelblau.

Zinnchlorür giebt einen hellgelben, dem Ammoniumplatinbichlorid ähnlichen Niederschlag, welcher später aber dunkler wird.

Gerbsäure färbt die Lösung braun, beim Erhitzen schwarzbraun, wahrscheinlich durch Reduction bis zu Sesquichlorid.

Schwefelwasserstoff wirkt anfangs nicht, nach längerer Zeit oder beim Erhitzen fällt braunes Schwefelruthen (RuS^2), aber es bleibt ein grofser Theil mit rother Farbe gelöst (man erhält nicht die lasurblaue Farbe des Sesquioxyds S. 380), nach Uebersättigung mit Alkali kann indessen durch eine Säure das Ruthen vollständig gefällt werden.

Schwefelammonium (gelbes) fällt einen Theil des Ruthens als gelbbraunes Schwefelruthen; ein anderer Theil bleibt gelöst, der sich aber durch eine Säure fällen läfst.

Erhitzt man das Kaliumruthenbichlorid bis zum anfangenden Glühen, so geht es unter Verlust von Chlor und Ausscheidung von etwas

Metall in Sesquichloridsalz über, und giebt alsdann mit Schwefelwasserstoff die blaue Reaction (S. 380).

Ruthensäure. RuO^3.

Sie ist nur in ihrer Verbindung mit Kali, und auch nur in der Auflösung bekannt, und findet sich in der durch Glühen des Metalls mit Kalihydrat oder mit chlorsaurem oder salpetersaurem Kali erhaltenen schwarzgrünen Masse. Die Auflösung des ruthensauren Kalis in Wasser hat einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch nach Ueberruthensäure und eine prächtig orangegelbe Farbe. Der Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der der Gerbsäure. Sie zersetzt sich von selbst sehr leicht in Sauerstoff und in schwarzes Sesquioxyd und färbt die Haut rasch schwarz. Alkohol scheidet aus der Lösung sogleich Sesquioxyd aus. Säuren fällen schwarzes Sesquioxyd unter Bildung von Ueberruthensäure und Ruthenbioxyd.

Ueberruthensäure. RuO^4.

Man erhält sie, wenn man Ruthen mit 8 Theilen Kalihydrat und 2 bis 3 Theilen salpetersaurem Kali schmelzt, durch die wässerige Lösung der geschmolzenen Masse Chlorgas leitet, und die gebildete Ueberruthensäure abdestillirt. So dargestellt bildet sie eine feuchte goldgelbe krystallinische Masse, welche noch Wasser und Chlor enthält, aber durch Schmelzen unter Wasser leicht rein erhalten werden kann. Sie schmilzt bei 50°, scheint bei wenig über 100° zu sieden, und verdunstet schon stark bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gas derselben hat eine goldgelbe Farbe, einen eigenthümlichen Geruch und reitzt zum Husten, greift aber nicht so, wie die Ueberosmiumsäure, die Augen an. Der Geschmack ist zusammenziehend, aber nicht sauer. Sie reducirt sich in feuchtem Zustand nach einigen Stunden zu Sequioxyd; sie schwärzt die Haut und die meisten organischen Körper. Besonders leicht wird sie von Alkohol reducirt; es kann daher aus ihrer wässerigen Lösung das Ruthen als Sesquioxyd durch Alkohol gefällt werden. Die trockne Säure ist beständiger und erhält sich länger unzersetzt. Eine viel Chlor enthaltende wässerige Lösung erhält sich im Dunkeln mehrere Tage unzersetzt, während sie im Lichte, selbst im zerstreuten, sich sehr rasch zersetzt. In Wasser ist die feste Säure langsam und schwer löslich. Sie sättigt eben so wenig die Basen, als die Ueberosmiumsäure, und wird daher von Claus nicht als eine eigentliche Säure betrachtet. Wird die trockne Ueberruthensäure in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat gebracht, so erhitzt sie sich stark, schmilzt, und ein großer Theil verflüchtigt sich in gelben Dämpfen, wobei der Geruch der Säure stark hervortritt; nach und nach

löst sie sich auf, färbt sich dunkler, und geht endlich in ruthensaures Kali über.

Von der Ueberosmiumsäure, mit welcher sie eine grofse Aehnlichkeit und gleiche Zusammensetzung hat, unterscheidet sie sich durch Farbe, Geruch und Geschmack, besonders aber dadurch, dafs sie durch Feuchtigkeit und durch Alkohol leichter reducirt wird.

Beim Vermischen der Lösung der Ueberruthensäure mit Kalihydrat verschwindet der Geruch der Säure nicht, sie färbt sich dunkler und geht in ruthensaures Kali über. Berührt man ein Gemenge von Ueberruthensäure und Kalihydrat mit einem Glasstabe, welcher mit Alkohol befeuchtet ist, so bildet sich sogleich orangefarbenes ruthensaures Kali; mehr Alkohol scheidet plötzlich alles Ruthen als schwarzes Sesquioxyd ab*).

Ammoniak in geringer Menge färbt die Lösung der Ueberruthensäure sogleich dunkler; in gröfserer Menge bringt es eine violettrothe Färbung hervor, welche jedoch sehr schnell in eine gelbbraune umgewandelt wird, während zugleich ein ähnlich gefärbter Niederschlag gebildet wird, doch bleibt das meiste Ruthen gelöst.

Chlorwasserstoffsäure färbt die Lösung dunkler, ohne dafs der Geruch verschwindet (Kali bringt in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor), aber beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich unter Entwicklung von Chlor und etwas Ueberruthensäure Sesquichlorid, aus welchem Kalihydrat Sesquioxyd fällt. Alkohol bewirkt in dem Gemisch sogleich die Bildung von Sesquichlorid, das sich aber auch ohne Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, aber erst nach längerer Zeit, bildet.

Schweflichte Säure färbt die Lösung der Säure schön purpurroth, beim Erhitzen violett blau (wie die Ueberosmiumsäure S. 376), wahrscheinlich durch Bildung von schweflichtsaurem Ruthenoxydul.

Gerbsäure bringt einen braunen Niederschlag hervor (verhält sich also anders als gegen Ueberosmiumsäure S. 376).

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung der Ueberruthensäure, so entsteht sogleich ein sammtschwarzer Niederschlag und die Flüssigkeit nimmt eine rosenrothe Farbe an; nach einiger Zeit scheidet sich aber alles Ruthen aus, und die Lösung wird farblos. Der Niederschlag ist ein Oxysulfuret, das beim Trocknen unter Entwicklung von schweflichter Säure verglimmt, und sich zu basisch schwefelsaurem Ruthenbioxyd oxydirt.

Die Verbindungen des Ruthens können also besonders auf folgende Weise von denen der anderen Platinmetalle unterschieden werden. Man schmelzt die Substanz (man braucht zu dem Versuche nur

*) Man vergleiche mit diesem Verhalten das der Ueberosmiumsäure gegen Kalihydrat (S. 375).

einige Milligramme zu nehmen) mit einem Ueberschufs von Kalihydrat mit Zusatz von Salpeter bei starker Hitze so lange, bis die glühende Masse nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig fliefst; dann läfst man sie erkalten und löst sie in wenigem destillirten Wasser auf. In dieser pomeranzengelben Lösung des ruthensauren Kalis bringen ein paar Tropfen Salpetersäure einen voluminösen schwarzen Niederschlag hervor. Fügt man zu der Flüssigkeit mit dem Niederschlage Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt sie in einem Porcellanschälchen, so löst sich das Oxyd auf, und nimmt bei der Concentration eine schön orangegelbe Farbe an. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung, bis sie fast schwarz geworden ist, und filtrirt, so ist die filtrirte Flüssigkeit von prachtvoll lasurblauer Farbe.

Charakteristisch für das Ruthen ist ferner die carminrothe Färbung, welche durch wenige Tropfen Schwefelammoniums in den Lösungen der salpetrichtsauren Doppelsalze des Ruthens hervorgebracht wird, so wie auch das Verhalten des Rhodankaliums und des essigsauren Bleioxyds gegen Lösungen des Sesquioxyds.

Um das metallische Ruthen von den anderen Platinmetallen zu unterscheiden, kann man dasselbe mit Chlornatrium gemengt in Chlorgas erhitzen, wodurch man Ruthensesquichlorid erhält, dessen Lösung sich schon durch die Farbe von den Lösungen des Rhodiums und des Iridiums, die mit der des Ruthens die meiste Aehnlichkeit haben, unterscheidet.

Vom Rhodium, mit welchem das Ruthen mehr Aehnlichkeit als mit dem Iridium hat, unterscheidet es sich auch noch durch das Verhalten beim Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali.

XXXVII. Platin. Pt.

Das Platin hat eine licht stahlgraue Farbe; als feines Pulver ist es grau, und ohne metallischen Glanz, den es aber sogleich annimmt, wenn man es mit einem harten Körper drückt. Das Platin hat ein specifisches Gewicht von 21,3 bis 21,15, ist härter als Kupfer, und dehnbar, doch weniger als Gold und Silber. Durch die gewöhnliche Hitze unserer Oefen läfst sich das Platin nicht schmelzen; in der Flamme des Knallgasgebläses aber schmilzt es, unter Funkensprühen, doch ist dies nicht so bedeutend und glänzend als beim Eisen.

Déville ist es gelungen, das Platin in gröfseren Massen zu schmelzen. Wenn es einmal geschmolzen ist, verflüchtigt es sich merklich, und im Augenblicke des Erstarrens zeigt es die Erscheinung des Spratzens, wenn man es längere Zeit im Schmelzen erhalten hat und dann plötzlich erkalten läfst. Läfst man das Platin langsam erkalten, so zeigt es kein Spratzen. — Das Platin oxydirt sich beim

Glühen und Schmelzen an der Luft nicht, und läfst sich bei hoher Temperatur zusammenschweifsen.

In einfachen Säuren, wie in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, ist das Platin auch in fein zertheiltem Zustande, selbst beim Kochen, ganz unlöslich, und wird auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Es wird nur von Königswasser aufgelöst, doch vorzüglich nur beim Erwärmen, und schwerer als Gold; die Auflösung enthält Platinbichlorid. Je reiner das Platin ist, desto leichter löst es sich in Königswasser auf; das Platinerz löst sich daher schwerer auf. In Verbindung mit einigen Metallen, wie z. B. mit Silber oder mit Silber und Gold, kann Platin durch reine Salpetersäure aufgelöst werden. Aus einer Legirung von Platin und Silber wird durch Salpetersäure neben dem Silber nicht viel Platin aufgelöst, während aus der Legirung von Platin, Silber und Gold durch reine Salpetersäure viel mehr Platin aufgelöst wird; die Auflösung hat die braune Farbe des salpetersauren Platinbioxyds. — Durch Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat und mit salpetersaurem Kali oder Natron wird das Platin auch beim Ausschlufs der Luft angegriffen und oxydirt. Baryterdehydrat und salpetersaure Baryterde wirken auf ähnliche Weise. — Mit Metallen legirt sich das Platin, weshalb leicht reducirbare Metalloxyde, wenn sie, mit organischen Säuren verbunden, in Platingefäfsen geglüht werden, dieselben stark angreifen. Eben so werden diese angegriffen, wenn in ihnen Verbindungen geglüht werden, aus denen sich Phosphor oder Arsenik reduciren kann; ferner durch leicht schmelzbare Schwefelmetalle, namentlich durch die alkalischen, und durch leicht reducirbare Metalloxyde, die bei Gegenwart von Platin zum Theil reducirt werden können, wie z. B. Bleioxyd. Auch in Berührung mit Kohlen werden bei sehr erhöhter Temperatur durch die Asche derselben die Platingefäfse angegriffen und auf der Aufsenseite kieselhaltig.

Bei keiner Temperatur kann das Platin das Wasser zersetzen. Aber das fein zertheilte Platin (Platinschwamm und noch mehr der sogenannte Platinmohr) bewirkt unter Glühen die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser, so wie die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, und absorbirt Gase in einem gröfseren Maafse als die Holzkohle.

Platinoxydul. PtO.

Das Oxydul des Platins, erhalten durch Behandlung des Chlorürs mit kohlensaurem Kali und darauf mit Schwefelsäure, ist als Hydrat schwarz. Beim Glühen verliert es sein Wasser und verwandelt sich unter Entwicklung von Sauerstoffgas in metallisches Platin. Mit Säuren bildet es Platinoxydulsalze, deren Farbe roth, braun, oder grünlich

ist. — Das dem Platinoxydul entsprechende Chlorür ist dunkelbraun oder grünlichgrau. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in einer Auflösung von Platinbichlorid und auch in Chlorwasserstoffsäure. Durch Glühen reducirt sich das Chlorür unter Chlorgasentwicklung zu metallischem Platin; durch Erhitzen mit Königswasser verwandelt es sich in Platinbichlorid.

Die Auflösung des Platinchlorürs in Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Kalihydrat bringt keinen Niederschlag hervor, sowohl wenn die Kalilösung im Ueberschufs hinzugesetzt wird, als auch wenn die Chlorwasserstoffsäure noch etwas vorwaltet. Enthält indessen die Auflösung eine geringe Menge von Platinbichlorid, so bildet sich ein geringer gelber Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid.

Ammoniak bringt, wenn es in einem Ueberschufs zur Platinchlorürauflösung gesetzt wird, einen grünen krystallinischen Niederschlag von Platinchlorür-Ammoniak hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist wasserhell.

Kohlensaures Kali oder Natron bewirken einen bräunlichen Niederschlag, der sich jedoch erst nach einiger Zeit absetzt. Die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt braunroth gefärbt und wird nach längerer Zeit von der Oberfläche aus geschwärzt.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt keine Fällung.

Salpetrichtsaures Kali entfärbt die mit kohlensaurem Kali neutralisirte Auflösung des Platinchlorürs in Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, schneller beim Erhitzen, und aus einer nicht zu verdünnten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit farblose Krystalle von salpetrichtsaurem Platinoxydul-Kali aus.

Phosphorsaures Natron giebt ebenfalls keinen Niederschlag, auch wenn die freie Chlorwasserstoffsäure durch Kali abgestumpft wird.

Oxalsäure bringt keine Fällung hervor.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällung.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid giebt sogleich keine Fällung in der Platinchlorürauflösung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt einen schwarzen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor, bei längerem Kochen scheidet sich aber metallisches Platin aus.

Zinnchlorür färbt die Platinchlorürauflösung tief rothbraun, ohne eine Fällung hervorzubringen.

Jodkalium färbt die Platinchlorürauflösung anfangs tief roth-

braun; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer metallisch-glänzender Niederschlag von Platinjodür und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt eine braune Färbung; nach längerer Zeit entsteht indessen ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin.

Schwefelammonium bringt in der Platinchlorürauflösung, nachdem sie durch Kali gesättigt ist, einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkel braunrothe Farbe.

Wenn nicht-flüchtige organische Substanzen sich in der Platinchlorürauflösung befinden, so wird diese durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron anfangs nicht verändert, nach einiger Zeit färbt sie sich indessen schwarz. Die Entstehung des charakteristischen grünen Niederschlages in der Platinchlorürauflösung vermittelst Ammoniak wird durch die Gegenwart nicht-flüchtiger organischer Substanzen nicht gehindert.

Platinbioxyd. PtO^2.

Das Platinbioxyd ist als Hydrat röthlich braun, wird durch Erhitzen dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab; bei noch stärkerer Hitze entwickelt es Sauerstoffgas und wird zu metallischem Platin reducirt. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen von gelber oder rother Farbe. Es hat aber auch ziemlich starke Verwandtschaft zu basischen Körpern, so verbindet es sich mit Alkalien, aus welchen Verbindungen durch Wasser das Alkali nicht ausgewaschen werden kann, nur Säuren ziehen dasselbe aus. — Das dem Bioxyde entsprechende Bichlorid, welches man durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhält, bildet eine dunkel rothbraune Salzmasse, die beim Erhitzen bis ungefähr zum Schmelzpunkte des Bleis unter Entwickelung von Chlorgas in Platinchlorür, und durch noch stärkeres Erhitzen in metallisches Platin verwandelt wird. Erhitzt man das Bichlorid nicht so stark, dafs es sich vollständig in Chlorür verwandelt, so löst es sich vollständig in Wasser mit so dunkelbrauner Farbe auf, dafs die Auflösung undurchsichtig erscheint. Es ist dies eine Auflösung des Platinchlorürs in Platinbichlorid.

Das Bichlorid löst sich mit rothgelber Farbe in Wasser und auch in Alkohol auf. Ist die Farbe der Auflösung dunkelbraun, so kann dies von Iridiumbichlorid herrühren, oder es ist beim Abdampfen des Bichlorids eine zu starke Hitze angewandt, und die Lösung enthält etwas Chlorür. Aus einer alkoholischen Auflösung des Platinbichlorids

wird das Platin nach langer Zeit vollkommen reducirt, die über dem reducirten Metall stehende Flüssigkeit ist farblos. Die Auflösung des Platinbichlorids in Wasser ist bei so grofser Verdünnung, dafs selbst durch eine Auflösung von Chlorkalium darin keine Fällung entsteht, noch ziemlich stark gefärbt. Die Auflösungen der Platinbioxydsalze, namentlich die des schwefelsauren und salpetersauren Bioxyds verhalten sich gegn einige Reagentien auf eine andere Weise als die des Platinbichlorids.

In der Auflösung des Platinbichlorids erzeugen Lösungen von Chlorkalium und von Chlorammonium citronengelbe Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinbichlorid, deren Verhalten schon früher S. 183 und S. 191 angeführt ist. Denselben Niederschlag bringen auch andere Kali- und Ammoniaksalze hervor, aber dann bildet, wenn das Platinbichlorid keine freie Chlorwasserstoffsäure enthält, nur ein Theil des Platins das Platindoppelsalz, indem zugleich auch das Platinbioxydsalz der in den Salzen enthaltenen Säure entsteht. Das Kaliumplatinbichlorid ist in Säuren nicht viel auflöslicher als in Wasser und in Alkohol fast unlöslich. Durch starkes Glühen wird es in ein Gemenge von metallischem Platin und Chlorkalium zerlegt. Das Ammoniumplatinbichlorid verhält sich ähnlich, hinterläfst aber beim Glühen reines metallisches Platin. — In den Auflösungen der Platinbioxydsalze bringen Chlorkalium und Chlorammonium erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag von Kalium- oder Ammoniumplatinbichlorid hervor.

Hat man die Lösung des Platinbichlorids durch eine Lösung von Chlorammonium gefällt, und erhitzt darauf die Mutterlauge mit Salpetersäure, so darf die Flüssigkeit sich nicht dunkler färben, und keinen dunkel gefärbten Niederschlag bilden, sonst ist das Platin iridiumhaltig. Reines Platinbichlorid giebt bis zuletzt beim Erhitzen mit Salpetersäure ein rein gelbes, nicht braungefärbtes Ammoniumplatinbichlorid. Bisweilen wenn gröfsere Krystalle desselben sich bilden, sind diese mehr von röthlicher Farbe; beim Zerreiben aber geben sie stets ein citronengelbes Pulver. Die dunklere Färbung der Flüssigkeit ist hier das Entscheidende. Es ist übrigens sehr selten, dafs die Lösung eines käuflichen Platins in Königswasser diese Probe aushält. —

Kalihydrat bringt mit Platinbichlorid zuerst einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid hervor, der aber in einem Uebermaafse von Kali sich beim Erhitzen auflöst, und sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder ausscheidet; durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure entsteht der Niederschlag wieder. Um die Lösung in Kalihydrat zu bewirken, ist es am besten, zu der Platinbichloridlösung sogleich einen grofsen Ueberschufs von Kali zu setzen, und zu erhitzen. Hat sich einmal Kaliumplatinbichlorid ge-

bildet, so ist dessen Lösung in Kalihydrat schwieriger. In dieser Lösung erzeugt Alkohol keinen Niederschlag. — In den Auflösungen der Platinbioxydsalze bringt Kalihydrat eine gelbbraune Fällung hervor, die im Ueberschufs von Kali unauflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in Platinbichloridauflösungen einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinbichlorid, der sich in einem Ueberschufs von Ammoniak beim Erhitzen auflöst; in dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag. Setzt man zu einer Platinbichloridlösung sogleich einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak, so entsteht gar kein Niederschlag, und die Lösung wird beim Erhitzen farblos. — Die Auflösungen der Platinbioxydsalze verhalten sich gegen Ammoniak wie gegen Kalihydrat.

Kohlensaures Kali giebt in den Platinbichloridauflösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid. Durch ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali wird dieser Niederschlag auch beim Erhitzen nicht aufgelöst.

Zweifach kohlensaures Kali verhält sich eben so.

Kohlensaures Natron bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerer Zeit keine Fällung; wird indessen die Lösung längere Zeit gekocht, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Platinbioxyd-Natron.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich ähnlich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali, es entsteht ein Niederschlag von Ammoniumplatinbichlorid.

Salpetrichtsaures Kali bringt einen Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid hervor, eine andere Veränderung findet auch beim Kochen nicht statt.

Kalkwasser im Uebermaafs hinzugefügt verändert die Platinbichloridauflösung zuerst nicht, dann aber erzeugt sich dadurch, schneller im Sonnenlichte, langsamer im gewöhnlichen Tageslichte, ein gelblich weifser Niederschlag. Die ganze Menge des Platinbioxyds wird indessen durch Kalkwasser und auch durch Kalkmilch nicht gefällt.

Kohlensaure Baryterde fällt aus der Platinbichloridauflösung das Oxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen. — In den Auflösungen des schwefelsauren und salpetersauren Platinbioxyds wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaure Baryterde kein Platinbioxyd gefällt, aber beim Kochen wird die ganze Menge desselben ausgeschieden.

Phosphorsaures Natron bewirkt in Platinbichloridauflösungen keinen Niederschlag, auch nicht beim Sieden.

Oxalsäure bringt ebenfalls keinen Niederschlag darin hervor.

Ameisensaures Natron verändert bei gewöhnlicher Tempe-

ratur die Platinbichloridauflösung nicht; durch langes Erhitzen aber wird, besonders beim Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, die ganze Menge des Platins reducirt, das sich zum Theil an die Wände des Gefäfses als ein metallischer Ueberzug fest ansetzt.

Kaliumeisencyanür bewirkt einen Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid, während sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt.

Kaliumeisencyanid verhält sich wie Kaliumeisencyanür.

Quecksilbercyanid bewirkt in Platinbichloridauflösungen keine Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen starken, gelbröthlichen Niederschlag hervor.

Essigsaures Bleioxyd giebt keinen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt keine Füllung in Platinbichloridauflösungen, auch nicht beim Erhitzen, aber durch sehr langes Kochen reducirt sich endlich das Platin; in den Auflösungen des schwefelsauren und salpetersauren Platinbioxyds entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nach langem Stehen durch die Auflösung des Eisenoxydulsalzes bisweilen, aber nicht immer, eine Reduction des Platins, und zwar eine vollständige. Das Metall scheidet sich in diesen Fällen als eine metallische Haut ab, welche die Wände des Gefäfses bekleidet, und als feine Schuppen erhalten werden kann.

Zinnchlorür färbt die Platinbichloridauflösungen tief dunkel braunroth, ohne eine Fällung zu bewirken.

Jodkalium in geringer Menge bringt einen Niederschlag von gelbem Kaliumplatinbichlorid gemengt mit schwarzem Platinbijodid hervor, zugleich färbt sich die Flüssigkeit purpurroth von gelöstem Kaliumplatinbijodid; setzt man einen grofsen Ueberschufs von Jodkalium hinzu, so bildet sich nur Kaliumplatinbijodid. Beim Erhitzen scheidet sich aus der Lösung Platinbijodid, oft als ein metallisch glänzender Uebergang an den Wänden des Glases, aus; wenn die Lösung aber eine grofse Menge von Jodkalium enthält, so wird sie beim Kochen nicht verändert.

Rhodankalium bringt keine andere Veränderung hervor, als dafs es die Lösung etwas dunkler färbt. Mit der Zeit bildet sich ein Absatz von Kaliumplatinbichlorid.

Galläpfelaufguss bringt keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in sauren und neutralen Platinbichloridauflösungen im Anfange keine Veränderung, dann bräunt sich die Flüssigkeit, und nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint.

Schwefelammonium bringt einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der sich in einem grofsen Ueberfchufs des

Fällungsmittels, wenn auch schwierig, auflöst. Die Auflösung hat eine dunkel braunrothe Farbe.

Metallisches Zink fällt das Platin metallisch als ein schwarzes Pulver; schneller aus der Auflösung des schwefelsauren Platinbioxyds als aus der des Bichlorids.

Enthält eine Platinbichloridlösung Ruthensesquichlorid, so verhält sie sich gegen manche Reagentien eigenthümlich (S. 381).

In einer solchen Lösung bewirkt Kalihydrat in geringer Menge einen Niederschlag von Kaliumplatinbichlorid und die Flüssigkeit schwärzt sich durch zugleich gefälltes Ruthensesquioxyd. Fügt man mehr Kali hinzu und erwärmt, so löst sich Alles mit brauner Farbe auf; bei längerem Kochen scheidet sich mit dem Ruthensesquioxyd auch Platinbioxyd aus, und die Flüssigkeit wird farblos. Das Ruthen vermittelt die Fällbarkeit des Platinbioxyds.

Ammoniak wirkt anfangs wie Kalihydrat; fügt man mehr Ammoniak hinzu, so entsteht eine gelbliche Lösung, welche beim Erhitzen etwas grünlich wird aber klar bleibt. Es verhindert also das Platin die Fällbarkeit des Ruthensesquioxyds.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen schmutzig hellgrauen Niederschlag. In der geklärten Flüssigkeit erkennt man das Ruthen an der rosenrothen Färbung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen ziegelrothen Niederschlag.

Rhodankalium erzeugt anfangs die purpurrothe Färbung des Ruthens; beim Erhitzen tritt aber nicht die violette Farbe ein.

Durch Glühen werden die Verbindungen des Platinbioxyds und des Platinbichlorids zerstört; sie hinterlassen metallisches Platin, während die Säure, wenn sie flüchtig ist, und der Sauerstoff oder das Chlor gasförmig entweichen.

Die Auflösungen der Platinbioxydverbindungen und des Platinbichlorids röthen das Lackmuspapier; aber die neutralen Auflösungen der Verbindungen des Platinbichlorids mit anderen Chlorverbindungen lassen das blaue Lackmuspapier unverändert.

Durch die Flamme des Löthrohrs werden die Platinverbindungen reducirt und theilen den Flüssen keine Farbe mit. Das reducirte Platin kann durch die Löthrohrflamme nicht zu einer Kugel geschmolzen werden.

In den Auflösungen des Platinchlorürs ist das Platin leicht an dem grünen Niederschlage zu erkennen, welchen Ammoniak hervorbringt. Durch Erhitzen mit Königswasser geben sie Platinbichloridlösungen.

Die Lösungen des Platinbichlorids sind ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen concentrirte Lösungen von Chlorammonium und Chlor-

kalium. Enthält die Platinlösung sehr viel freie Säure, so neutralisirt man sie vorher durch Kali oder Ammoniak.

Um in den in Wasser unlöslichen Verbindungen des Platins oder in den Platinbioxydverbindungen das Platin nachzuweisen, reducirt man dieselben durch Glühen, löst das metallische Platin in Königswasser auf und verfährt so, wie oben angegeben ist.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen, wenn sie nicht in zu grofser Menge vorhanden sind, verhindert nicht die Bildung des gelben Niederschlags durch Kali; durch eine zu grofse Menge organischer Substanzen kann sich die Lösung indessen nach Zusatz von Kali bald schwarz färben, so dafs man die Bildung des Kaliumplatinbichlorids nicht gut beobachten kann. — Wenn man aus einer Lösung von Platinbichlorid, welche Alkohol enthält, denselben durch längeres gelindes Erwärmen fast vollständig verjagt, so entsteht in dieser Lösung durch Quecksilbercyanid nach einiger Zeit ein weifser voluminöser Niederschlag, dessen Menge sich allmälig vermehrt. Da reines Platinbichlorid mit Quecksilbercyanid keinen Niederschlag giebt, so kann man in obigem Falle das Platin mit Palladium verwechseln. Durch Glühen des getrockneten Niederschlags erhält man indessen Platin, welches leicht von Palladium unterschieden werden kann.

Wird Platin aus Auflösungen, die organische Substanzen enthalten, in einem sehr fein zertheiltem Zustande metallisch niedergeschlagen, so bildet sich das Platinschwarz oder der Platinmohr, der durch die Eigenschaft, den Alkohol beim Zutritt der Luft leicht und schnell in Essigsäure zu verwandeln, ausgezeichnet ist.

XXXVIII. Gold. Au.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche durch den Einflufs der Luft nicht verändert wird. Bei durchscheinendem Lichte haben sehr dünne Goldblättchen eine grüne Farbe. Wenn das Gold als feines Pulver gefällt ist, sieht es braun aus, doch erhält es dann durch Drücken metallischen Glanz und die bekannte gelbe Farbe. Es ist weich und sehr geschmeidig; durch Hämmern kann es härter gemacht werden, doch erlangt es durch Glühen seine Weichheit wieder, wie dies bei vielen Metallen der Fall ist. Das Gold schmilzt erst bei hoher Temperatur, und zwar schwerer als Silber und selbst als Kupfer; beim Schmelzen leuchtet es mit einem grünlichen Scheine. Bei der stärksten Hitze, die man hervorbringen kann, verflüchtigt es sich nur wenig, und beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Sein specifisches Gewicht ist 19,2 bis 19,8.

In Salpetersäure, wenigstens wenn sie nicht sehr concentrirt ist, in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, auch in concentrirter, ist

das Gold auch bei sehr feiner Zertheilung unlöslich, und wird auch beim Schmelzen mit Salpeter oder mit saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Enthält indessen die Salpetersäure etwas salpetrichte Säure, so kann sie beim Erhitzen eine geringe Menge Gold auflösen. Das beste Auflösungsmittel des Goldes ist Königswasser, welches dasselbe in feiner Zertheilung schon bei gewöhnlicher Temperatur, in geschmolzenem Zustande beim Erwärmen auflöst. Fein zertheiltes Gold wird schon von Chlorwasser leicht aufgelöst. Auch Mischungen von Chlorwasserstoffsäure mit Chromsäure oder Selensäure lösen das Gold auf; die Selensäure auch schon allein. Mit Silber verbunden wird das Gold fast gar nicht von Königswasser aufgelöst, weil die Legirung mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen wird. Behandelt man aber die Legirung abwechselnd mit Königswasser, und darauf mit Ammoniak, welches das entstandene Chlorsilber auflöst, so kann sie endlich vollständig aufgelöst werden. Auch bei erhöhter Temperatur zersetzt das Gold das Wasser nicht.

Goldoxydul. Au^2O.

Das Goldoxydul ist von ganz intensiv violetter Farbe, so daſs es schwarz erscheint; bei der Kochhitze des Wassers wird es blau violett, und bei erhöhter Temperatur wird es in Gold und in Sauerstoffgas zersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, kann aber bisweilen lange in demselben suspendirt bleiben; durch Erhitzen scheidet es sich in diesem Falle leicht ab. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es in Gold und in Goldchlorid zerlegt; aber Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden mit ihm Bromür und Jodür von dunkelbrauner Farbe. Königswasser löst es vollständig auf; die Auflösung enthält Chlorid. In Sauerstoffsäuren, auch in concentrirten, ist es nicht auflöslich. In Kalihydratlösung ist es etwas auflöslich, doch nicht, wenn es sich vollständig aus einer Flüssigkeit abgeschieden hat. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür wird durch Wasser in metallisches Gold und in Goldchlorid, das sich auflöst, zersetzt.

Goldoxyd. Au^2O^3.

Das Hydrat des Oxyds, aus einer Auflösung des Chlorids durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron erhalten, ist voluminös und dem Eisenoxydhydrate ähnlich. Bei erhöhter Temperatur verliert es seinen Sauerstoff und wird in metallisches Gold verwandelt. Durch Wasserstoffgas wird es nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei gelindem Erhitzen unter einer Lichtentwicklung reducirt. Frisch gefällt ist das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur in Kalihydratauflösung fast ganz unauflöslich, aber wenn man es längere Zeit damit kocht, so wird viel davon aufgelöst. In zweifach-kohlensaurem Alkali löst

es sich nicht auf, auch nicht in Ammoniak, doch färbt es sich durch letzteres Reagens gelblich, und sieht dann wie die Fällung aus, welche in einer Goldchloridauflösung durch Ammoniak hervorgebracht wird. Auch in den meisten Säuren ist das Goldoxydhydrat selbst frisch gefällt fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst etwas davon auf, welches aber durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden wird. Aus der Auflösung des Goldoxyds in Kalihydrat wird durch Schwefelsäure das Hydrat gefällt, und nur sehr wenig durch ein Uebermaafs der Säure aufgelöst. Verdünnte Salpetersäure löst nichts vom Hydrat auf; aus einer Anflösung desselben in Kalihydrat fällt diese Säure das Hydrat, und löst im Uebermaafs hinzugesetzt ebenfalls nur Spuren davon auf; rauchende Salpetersäure löst äufserst wenig Goldoxyd auf, und pflegt durch ihren Gehalt an salpetrichter Säure etwas Oxyd zu reduciren. Phosphorsäure greift ebenfalls das Oxyd fast gar nicht an; durch Oxalsäure wird es sogleich unter Gasentwicklung zu Oxydul und Metall reducirt. Selbst auch Fluorwasserstoffsäure löst das Goldoxyd nicht auf. Von allen Sauerstoffsäuren löst Essigsäure am meisten Goldoxyd auf, wenn man das Hydrat lange in Berührung mit der Säure lässt; die Auflösung ist stark gelbbraun gefärbt. Lange aufbewahrt, lässt sie viel vom Oxyde, zum Theil in reducirtem Zustande, fallen. Beim Kochen entsteht sogleich ein Niederschlag von Oxyd, aber nicht die ganze Menge desselben wird dadurch gefällt. Aus einer Auflösung des Hydrats in Kalilösung fällt Essigsäure das Hydrat, löst aber, wenn sie im Uebermaafs hinzugefügt wird, ziemlich viel von demselben auf.

Das beste Auflösungsmittel des Oxyds ist Chlorwasserstoffsäure, welche dasselbe schnell und leicht auflöst. Die Auflösung enthält Goldchlorid, von denselben Eigenschaften, wie das, welches in einer gewöhnlichen Auflösung des Goldes in Königswasser enthalten ist. Die Lösung ist gelb und wird durch Kochen nicht verändert. Vorsichtig bei gelinder Wärme bis zur starken Concentration abgedampft, erhält man aus der Auflösung eine krystallisirte Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure; bei erhöhter Temperatur entweicht letztere, und das Chlorid verwandelt sich unter Chlorentwicklung in Chlorür, das durch noch stärkeres Erhitzen in metallisches Gold übergeht.

Die Goldchloridauflösung verhält sich in mancher Hinsicht gegen Reagentien etwas anders, als die Auflösung des Goldoxyds in Essigsäure.

Kalihydrat, im Uebermaafs zu der Goldchloridauflösung gesetzt, bewirkt eine etwas blassere Färbung aber keinen Niederschlag; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung bisweilen etwas grünlich,

und es setzt sich dann ein unbedeutender schwarzer Niederschlag ab. Dies rührt indessen nur davon her, dafs das Kali eine kleine Menge organischer Substanzen enthält. Der unbedeutende schwarze Niederschlag besteht aus Goldoxydul. In der Lösung des Goldchlorids in Kalihydrat werden durch Schwefelsäure und durch Salpetersäure keine Fällungen hervorgebracht, da in der Lösung Chlorkalium vorhanden ist, das durch das Zusetzen dieser Säuren Chlorwasserstoffsäure bildet, in welcher das Goldoxyd löslich ist. Die Lösung erhält daher durch diese Säuren eine gelbere Farbe. — In einer Auflösung von Goldoxyd in Essigsäure wird durch Kalihydrat ein Niederschlag hervorgebracht, der auflöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Ammoniak bringt in Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag (Knallgold) hervor, der in einem Ueberschufs von Ammoniak nicht auflöslich ist.

Kohlensaures Kali oder Natron bildet in Goldchloridauflösungen bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, beim Erhitzen scheidet sich aber Goldoxydhydrat als ein voluminöser Niederschlag ab. — In einer Auflösung von Goldoxyd in Essigsäure wird durch die kohlensauren Alkalien eine Fällung bewirkt, von welcher viel in einem Ueberschusse des Fällnngsmittels aufgelöst wird.

Zweifach kohlensaures Kali oder Natron bewirkt in der Chloridauflösung keine Fällung.

Cyankalium bringt in der Goldchloridauflösung einen gelben Niederschlag hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Kohlensaures Ammoniak bringt, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, in neutralen Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag, wie reines Ammoniak, hervor.

Salpetrichtsaures Kali bringt sogleich einen Niederschlag von metallischem Gold hervor.

Phosphorsaures Natron giebt keinen Niederschlag.

Oxalsäure bewirkt in Goldchloridauflösungen eine dunkle, grünlichschwarze Färbung, die durch metallisches Gold entsteht, welches sich nach längerer Zeit in Gestalt von Goldblättchen absetzt. Beim Erhitzen geschieht dies schneller und unter sichtlicher Entwicklung von Kohlensäuregas. Aus einer alkoholischen Auflösung von Goldchlorid wird durch eine alkoholische Auflösung von Oxalsäure kein Gold reducirt.

Schweflichte Säure entfärbt eine Goldchloridlösung, und es scheidet sich dann metallisches Gold ab. Beim Erhitzen erfolgt die Ausscheidung des Goldes sogleich. (Man sehe weiter unten die Reactionen der schweflichten Säure).

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Chloridauflösung kein Goldoxyd, und aus einer essigsauren Goldauflösung nur einen Theil des Goldoxyds.

Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung.

Kaliumeisencyanid giebt darin keinen Niederschlag.

Quecksilbercyanid bewirkt in der Goldchloridauflösung keine Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Goldchloridauflösung sogleich einen schwarzen Niederschlag von Goldoxydul hervor. Setzt man die Chloridauflösung zu einem Uebermaafs des salpetersauren Quecksilberoxyduls, so erhält man ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Goldoxydul.

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnten Goldchloridauflösungen zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder. In nicht zu sehr verdünnten Goldchloridauflösungen fällt die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde. Es bildet sich zugleich schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid.

Fügt man zur Lösung von Goldchlorid in Kalihydrat eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht sogleich ein tief schwarzer Niederschlag von Goldoxydul-Eisenoxyd. Bei sehr grofser Verdünnung ist er purpurfarben. Es ist diese Reaction noch empfindlicher, als die des Zinnchlorürs.

Setzt man zu der Lösung des Goldchlorids in Kalihydrat schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Kobaltoxyd oder schwefelsaures Nickeloxyd, so entstehen ebenfalls schwarze Niederschläge, die aus Goldoxydul und den höheren Oxyden von Mangan, Kobalt oder Nickel bestehen. Lösungen von Bleioxydsalzen erzeugen darin eine gelbe Fällung von einer Verbindung von Goldoxyd und Bleioxyd.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dafs die Auflösung klar ist, bringt selbst in der verdünntesten Goldchloridauflösung eine purpurbraunrothe Färbung hervor; in concentrirteren Auflösungen erhält man einen dunkelpurpurrothen, oft fast braunen Niederschlag von einer Doppelverbindung von zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul (Cassius's Purpur), der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst. — In einer Auflösung von essigsaurem Goldoxyd wird durch Zinnchlorür ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

Eine concentrirte Auflösung von Jodkalium bewirkt eine schwarze Färbung in Goldchloridauflösungen; es setzt sich ein gelblichgrüner Niederschlag von Goldjodür ab, und die Flüssigkeit enthält freies Jod aufgelöst.

Galläpfelaufgufs, so wie Lösungen von Gerbsäure, von Gallussäure und von Pyrogallussäure färben zuerst die Goldchloridauflösung dunkelbraun und erzeugen dann bald einen braunen Niederschlag von reducirtem Golde.

Schwefelammonium giebt in neutralen Goldchloridauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelgold, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird; das Schwefelammonium mufs aber dann möglichst rein von überschüssigem Schwefel sein.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in neutralen und sauren Goldchloridauflösungen eine schwarze Fällung von Schwefelgold. — Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine kochende Lösung von Goldchlorid, so wird die dem Oxydule entsprechende Schwefelverbindung von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe gebildet, während zugleich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure entsteht. Beide Arten des Schwefelgoldes werden durch schwaches Rothglühen zersetzt, indem aller Schwefel sich verflüchtigt und das Gold rein zurückbleibt.

Metallisches Zink schlägt das Gold aus seinen Auflösungen metallisch als einen braunen, voluminösen Ueberzug nieder.

Die Goldverbindungen zersetzen sich beim Glühen und werden reducirt.

Die neutrale Goldauflösung röthet das Lackmuspapier.

Durch einige organische Substanzen wird aus der Auflösung des Goldchlorids das Gold reducirt. Es sind indessen nur wenige, wie die Gerbsäuren, welche sogleich die Reduction hervorbringen; die meisten reduciren das Gold erst, wenn die Auflösung kürzere oder längere Zeit erhitzt wird, und dann wird in den meisten Fällen nur ein geringer Theil des Goldes in metallischer Form als Gold von gelber Farbe ausgeschieden. Aber alle organischen Substanzen, flüchtige und nicht flüchtige, fast ohne Ausnahme, bewirken, wenn sie in hinlänglicher Menge zugegen sind, eine Abscheidung des Goldes als Goldoxydul, wenn zugleich ein Ueberschufs von Kalihydrat hinzugesetzt wird. Das Goldoxydul wird dann meistentheils sogleich, manchmal jedoch erst nach einiger Zeit, als ein tief schwarzer Niederschlag gefällt. Nur in wenigen Fällen ist zur Reduction des Goldes bei Ueberschufs von Kalihydrat ein Erhitzen nothwendig, aber immer entsteht beim Erhitzen der schwarze Niederschlag schneller. Durch längeres Kochen aber kann sich derselbe zum Theil in metallisches Gold verwandeln.

Der Niederschlag in der Goldchloridauflösung vermittelst Ammoniaks wird durch die Gegenwart mancher organischen Substanzen verhindert, wie z. B. durch eine Auflösung von arabischem Gummi, und zum Theil auch durch Stärkemehl, aber nicht durch eine Auflösung

von Rohr- oder Traubenzucker. Bleibt aber die Auflösung von letzteren Substanzen lange mit dem Niederschlage in Berührung, so wird in demselben das Gold zum Theil reducirt, besonders durch Traubenzucker.

Hat man Goldchlorid in wässerigem Alkohol aufgelöst, und letzteren dann durch Erwärmen verjagt, so wird in der zurückbleibenden Lösung durch Quecksilbercyanid ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

Die Goldauflösungen können durch ihr Verhalten gegen schwefelsaures Eisenoxydul, Oxalsäure und Zinnchlorür leicht erkannt werden.

XXXIX. Zinn. Sn.

Das Zinn hat eine weifse, silberähnliche Farbe, ist weich und geschmeidig. Es läfst sich in dünne Platten bringen, knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute, und riecht beim Reiben, vorzüglich beim Reiben mit schweifsigen Fingern, etwas unangenehm. Es schmilzt leichter als Blei. Beim Ausschlusse der Luft ist es nicht flüchtig, oder doch wenigstens erst bei einer aufserordentlich starken Hitze. Durch die Luft wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weifsgrauem Zinnoxyd. Wird das Zinn sehr wenig erhitzt, so erhält die Farbe desselben oft einen Stich ins Gelbe. — Das specifische Gewicht des Zinns ist 7,285.

Von Salpetersäure wird das Zinn beim Erhitzen leicht oxydirt; das dadurch gebildete Zinnoxyd wird aber von der überschüssigen Salpetersäure nicht aufgelöst. Die Säure enthält geringe Mengen von erzeugtem Ammoniak. Dieses Verhalten des Zinns gegen Salpetersäure ist höchst charakteristisch; es zeichnet sich dadurch dieses Metall vor allen anderen aus, von denen bisher gehandelt worden ist. Verdünnte Salpetersäure kann indessen bei Vermeidung jeder Erhitzung fein zertheiltes Zinn vollständig auflösen; es bildet sich dann nur Zinnoxydul, sowie auch etwas Ammoniak in der Auflösung. Durch concentrirte Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 wird das Zinn zu Zinnoxyd oxydirt, zugleich erwärmt sich die Lösung stark und fast alles Zinnoxyd bleibt ungelöst. Wenn man aber einen grofsen Ueberschufs der Salpetersäure anwendet, so dafs die Lösung sich nicht sehr stark erhitzt, und das gebildete Zinnoxyd längere Zeit mit der Salpetersäure in Berührung läfst, so löst sich dann durch Zusatz von vielem Wasser alles Zinnoxyd auf.

Wird die concentrirte Salpetersäure vorher abgekühlt, und nur wenig fein zertheiltes Zinn auf ein Mal eingetragen, so scheidet sich

nur wenig Zinnoxyd aus und der gröfste Theil desselben löst sich auf (Weber).

Königswasser greift das Zinn leicht an, besonders heftig das fein zertheilte Zinn. Um indessen eine Auflösung zu erhalten, mufs man Erhitzung vermeiden und das Zinn nach und nach in Königswasser bringen; die Auflösung enthält gewöhnlich Zinnoxydul und Zinnoxyd, bei einem sehr grofsen Zusatze von Salpetersäure oft nur Zinnoxyd. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, besonders in der Wärme und bei Anwendung von nicht zu verdünnter Säure, auf, doch wird das Zinn nicht sehr schnell davon aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnchlorür. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Zinn, unter Bildung von schweflichter Säure und Schwefel, in schwefelsaures Zinnoxyd. Bei überschüssigem Zinn bildet sich schwerlösliches schwefelsaures Zinnoxydul. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zinn in der Wärme, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, äufserst langsam aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnoxydul. Leitet man Chlorgas über erhitztes Zinn, so erhält man flüssiges Zinnchlorid. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird das Zinn durch Digestion unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Erhitzt man Zinn auf Kohle vor dem Löthrohre, so beschlägt die Kohle mit weifsem Oxyd. — Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Zinn unter Wasserstoffgasentwicklung das Wasser und verwandelt sich in Zinnoxyd.

Zinnoxydul. SnO.

In wasserfreiem Zustande ist das Zinnoxydul ein schwarzes oder schwarzbraunes Pulver, welches auch krystallinisch erhalten werden kann. Beim Zutritt der Luft wird es durch glühende Körper entzündet, brennt weiter fort, und verwandelt sich in weifses Zinnoxyd. Das Hydrat des Oxyduls ist weifs und in Säuren leichter auflöslich, als das beim Ausschlufs der Luft geglühte Oxydul. Die Salze des Zinnoxyduls sind farblos, sie oxydiren sich sehr leicht in Auflösungen durch den Zutritt der Luft. — Das dem Oxydul entsprechende Zinnchlorür löst sich ohne Zersetzung und klar in Wasser nur dann auf, wenn es frisch bereitet und das Wasser luftfrei ist. Die Lösung wird auch durch Kochen nicht zersetzt. Setzt man aber das Kochen lange beim Zutritt der Luft fort, so scheidet sich endlich ein weifser Niederschlag ab, der aber einen geringen Stich ins Gelbliche hat, und durch Oxydation entstanden ist.

Das vor längerer Zeit bereitete und das im Handel vorkommende Salz bildet mit Wasser und selbst auch mit Alkohol immer eine mehr

oder weniger milchichte Flüssigkeit; es hat sich etwas oxydirt, und das Wasser scheidet bei der Auflösung eine Verbindung ab, die Zinnoxyd enthält. Ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure macht die milchichte Flüssigkeit klar. Aber wenn das Chlorür zu alt geworden ist, löst auch selbst verdünnte Chlorwasserstoffsäure es nicht ganz klar auf, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Auflösung des Zinnchlorürs, wie auch die eines Zinnoxydulsalzes, zieht Sauerstoff aus der Luft an und wirkt stark reducirend auf oxydirte Körper.

Die Lösung des Zinnchlorürs verhält sich gegen Reagentien wie die Lösungen der Zinnoxydulsalze, namentlich wie die des schwefelsauren Zinnoxyduls.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in ihnen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Kalis auflöslich ist. Erhitzt man die Auflösung, wenn sie concentrirt ist, bis zum Kochen, so scheidet sich aus derselben wasserfreies Zinnoxydul von schwarzer oder schwarzbrauner Farbe ab, das oft ein ganz krystallinisches Ansehen hat. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so ist die Menge des sich ausscheidenden wasserfreien Oxyduls nur unbedeutend; wird sie aber durch Abdampfen concentrirt, so sondert sich eine bedeutende Menge desselben ab. — Wenn man eine Lösung des Zinnoxyduls in Kalihydrat, in welcher ein ziemlich bedeutender Ueberschufs des letzteren vorhanden sein mufs, schnell durch Kochen eindampft, bis sie fast trocken zu werden beginnt, so zersetzt sich das Zinnoxydul vollkommen in metallisches Zinn, das sich ausscheidet, und in Zinnoxyd, das im Kalihydrat aufgelöst bleibt. Sättigt man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich daher Zinnoxyd aus, das sich aber in einem Ueberschufs der Säure löst. In dieser Lösung bewirkt Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag.

Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Ammoniaks unlöslich ist. Wird der weifse Niederschlag mit Ammoniak längere Zeit gekocht, während das verdampfte Ammoniak erneuert wird, so wird er schwarz und in wasserfreies Oxydul verwandelt.

Kohlensaures Kali oder Natron giebt unter Brausen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Durch längeres Kochen wird derselbe in wasserfreies schwarzes Zinnoxydul verwandelt. Mengt man krystallisirtes Zinnchlorür mit krystallisirtem kohlensaurem Natron, und erwärmt das Gemenge, so verwandelt sich sehr bald das unter Brausen sich abscheidende Zinnoxydulhydrat in schwarzbraunes wasserfreies Oxydul.

Saures kohlensaures Kali oder Natron giebt unter starkem Brausen einen weifsen Niederschlag, der auch durch längeres Kochen nicht schwarz oder braun wird.

Cyankalium giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Cyankalium unauflöslich ist. Durch Schwefelammonium wird der Niederschlag sogleich braun.

Kohlensaures Ammoniak bildet einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Phosphorsaures Natron verursacht einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxydul. Beim Kochen mit überschüssigem phosphorsaurem Natron bleibt er weifs. In Kalihydratauflösung ist der Niederschlag löslich, und durch Kochen wird ein schwarzer Niederschlag ausgeschieden.

Oxalsäure bringt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinnoxydul hervor. In Kalihydratauflösung ist er löslich, und beim Kochen scheidet sich schwarzes Zinnoxydul aus.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Auflösung von Zinnchlorür und von schwefelsaurem Zinnoxydul das Zinnoxydul vollständig.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Zinneisencyanür. Hat derselbe einen Stich in's Röthliche, so war etwas Kupfer in der Auflösung.

Kaliumeisencyanid giebt einen weifsen Niederschlag von Zinneisencyanid, der in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Gerbsäurelösung bringt in einer mit nur wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des Zinnchlorürs einen starken hellgelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Zinnoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels eigentlich ganz unauflöslich sein würde, wenn das Reagens vollkommen frei von überschüssigem Schwefel und daher ganz farblos wäre. In dem gewöhnlichen Schwefelammonium aber löst sich das gefällte Schwefelzinn auf; jedoch gehört zur Auflösung des Niederschlages ein sehr grofser Ueberschufs des Fällungsmittels, aber um so weniger, je gelber die Farbe desselben ist nnd je gröfser also der Ueberschufs von Schwefel darin ist. Man befördert bei gröfseren Mengen die Auflösung sehr, wenn man etwas Schwefelpulver hinzufügt und erhitzt. — Aus der Auflösung fällt überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, gewöhnlich gemengt mit freiem Schwefel.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in neutralen und sauren

Zinnoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür hervor. — Durch Schmelzen mit Cyankalium wird aus diesem Schwefelzinn nur ein Theil des Zinns zu Metall reducirt; es bildet sich kein Rhodankalium, sondern nur ein Schwefelsalz von Zinnsulfid mit Schwefelkalium und mit Zinnsulfuret. — Das Schwefelzinn SnS ist in concentrirter Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas löslich; die Lösung enthält Zinnchlorür.

Metallisches Zink schlägt das Zinn metallisch als weifsgraue Blättchen nieder.

Jodkalium in geringer Menge trübt eine mäfsig concentrirte Auflösung von Zinnchlorür nicht; durch etwas mehr Jodkalium entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher durch ferneren Zusatz roth und krystallinisch wird, und endlich durch eine concentrirte Lösung von Jodkalium in eine weifslich gelbe krystallinische Masse übergeht. Durch Wasser wird die letztere roth, dann wieder gelb und endlich weifs, indem sich erst Zinnjodür bildet, welches dann selbst in Zinnoxydulhydrat und Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. In Chlorwasserstoffsäure sind diese Niederschläge auflöslich.

Das Verhalten einer Goldchloridauflösung gegen Zinnchlorür ist S. 400 erörtert worden. Auch die Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul erzeugt mit Goldchloridauflösung denselben purpurbraunen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in einer Auflösung von Zinnchlorür einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, welcher durch überschüssiges Zinnchlorür nicht verändert wird. Durch Zusatz eines Ueberschusses von salpetersaurem Silberoxyd entsteht aber ein braunschwarzer Niederschlag.

In der Auflösung des schwefelsauren Zinnoxyduls entsteht durch salpetersaures Silberoxyd zuerst ein weifslicher Niederschlag, der aber bald schwarz oder braunschwarz wird und Silberoxyd enthält.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in der Auflösung des schwefelsauren Zinnoxyduls einen braunschwarzen Niederschlag, der aber beim Kochen grau schwarz wird und sich dann leicht absetzt. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt er sich in metallisches Quecksilber. — Quecksilberchlorid bewirkt in den Zinnchlorür- und Zinnoxydulauflösungen zuerst eine weifse Fällung von Quecksilberchlorür; wird von den Zinnauflösungen mehr hinzugefügt und erhitzt, so wird die weifse Fällung grau schwarz und besteht aus metallischem Quecksilber, das sich beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in gröfseren Kugeln absondert. Die kleinsten Mengen von Zinnchlorür oder von Zinnoxydul können in Lösungen, auch wenn diese grofse Mengen von Zinnchlorid enthalten, vermittelst Queck-

silberchlorids durch die Erzeugung des weifsen, in verdünnte Säuren unlöslichen Niederschlags von Quecksilberchlorür entdeckt werden.

Die Zinnoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; die Auflösungen derselben röthen das Lackmuspapier. Wird eine Lösung des Zinnchlorürs abgedampft, so entweicht mit den Dämpfen des Wassers kein Zinnchlorür.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Zinnoxyduls lösen sich fast alle, wenigstens, wenn sie nicht vorher geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf. In diesen Auflösungen überzeugt man sich von der Gegenwart des Zinnoxyduls entweder durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch eine Goldauflösung.

Das schwarze Zinnoxydul löst sich sehr langsam durch Kochen in einer Lösung von Chlorammonium auf. Man mufs die Lösung vom Ungelösten abgiefsen, dasselbe von Neuem mit einer Chlorammoniumlösung kochen, und dies einige Male wiederholen, um endlich eine nicht sehr bedeutende Menge des Oxyduls ganz aufzulösen. Bisweilen bleibt dann eine kleine Menge von Zinnoxyd ungelöst, die schon vorher im Oxydul oder im Chlorür enthalten war, und deren Gegenwart auf diese Weise erkannt werden kann.

Wird wasserfreies Zinnoxydul mit Cyankalium geschmolzen, so wird zwar ein Theil desselben durch längeres Schmelzen zu metallischem Zinn reducirt, aber das Pulver des Oxyduls wird nicht leicht von dem schmelzenden Cyankalium benetzt und entgeht daher der Einwirkung desselben. Dagegen wird aus entwässertem Zinnchlorür durch Schmelzen mit Cyankalium das Zinn besser metallisch abgeschieden, und bleibt beim Lösen der geschmolzenen Masse in Wasser als Zinnkugeln zurück.

Durch das Löthrohr kann man in den Zinnoxydulsalzen das Zinn reduciren, wenn man sie mit Soda mengt und in der inneren Flamme auf Kohle erhitzt. Es ist gut, etwas Borax zur Soda zu setzen, weil dadurch in ungleich kürzerer Zeit die Reduction bewirkt wird. Das reducirte Zinnkorn kann dadurch erkannt werden, dafs es sich durch den Hammer ausplatten läfst, und wenn es zu einer grünen Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, dieselbe in der äufseren Flamme durch das entstandene Kupferoxydul undurchsichtig braunroth färbt. — Mit Borax und Phosphorsalz werden durch Zinnoxydul klare farblose Gläser erhalten, sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme, die auch nicht unklar geflattert werden können. Es werden jedoch die Oxyde des Zinns schwer und nur langsam in diesen Flüssen aufgelöst. — Wird Schwefelzinn auf Kohle in der Oxydationsflamme behandelt, so bedeckt sich die Kohle mit einem weifsen Beschlage von Zinnoxyd, der sich besonders dadurch von dem Anfluge anderer flüchtiger Metalle unter-

scheidet, dafs er die Kohle schon in der unmittelbaren Nähe der Probe beschlägt und weder durch die innere, noch durch die äufsere Flamme fortgetrieben werden kann. — Durch vorsichtiges Rösten wird das Schwefelzinn vollständig in Zinnoxyd verwandelt.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen in hinreichender Menge verhindert die Fällung des Zinnoxyduls durch Alkalien. — Wird zu der Auflösung des Zinnchlorürs sehr viel Weinsteinsäure gesetzt, so bringen Kalihydrat, Ammoniak und Auflösungen von kohlensaurem Natron und phosphorsaurem Natron, auch im Ueberschufs hinzugefügt, keine Fällungen hervor, wie dies in den Zinnchlorürauflösungen bei Abwesenheit von Weinsteinsäure der Fall ist. Wird eine solche mit Kalihydrat übersättigte Auflösung anhaltend gekocht, so scheidet sich Zinn metallisch als schwarzes Pulver aus, das durch Drücken zusammengeballt werden kann, und metallischen Glanz annimmt, wenn man es mit einem harten Körper reibt. Die Zersetzung des Zinnoxyduls in metallisches Zinn und in Zinnoxyd geschieht auf diese Weise leichter, als durch blofse Behandlung des Zinnoxyduls mit Kalihydratlösung.

Zinnsesquioxydul. $Sn^2 O^3$.

Als Hydrat, durch Zersetzung von Eisenoxydhydrat vermittelst einer Zinnchlorürauflösung erhalten, ist dasselbe weifs, aber gewöhnlich durch eingemengtes Eisenoxyd gelblich gefärbt; es ist von sehr schleimiger Beschaffenheit und läfst sich schwer filtriren. Wasserfrei, ist es gerieben ein graubraunes Pulver. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Zinnoxyd. Feucht wird es von Ammoniak aufgelöst, was beim Oxydul nicht der Fall ist. Es löst sich schwer in verdünnter, leichter in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung fällt, wie die Auflösung des Oxyduls, aus einer Goldchloridauflösung Cassius's Purpur, wodurch sich die Auflösung des Sesquioxyduls von der des Oxyds unterscheidet (Fuchs).

Zinnoxyd, Zinnsäure. $Sn O^2$.

Das geglühte Zinnoxyd hat eine weifse oder weifsgelbliche Farbe. Es ist unlöslich oder fast unlöslich in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure; durch langes Kochen mit dieser Säure werden nur geringe Spuren des geglühten Oxyds aufgelöst. Auch selbst der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure widersteht das geglühte Zinnoxyd hartnäckig; durch sehr langes Kochen und Digeriren löst sich nur eine geringe Menge davon auf. Auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali kann das geglühte Zinnoxyd nicht auflöslich gemacht werden. Es löst sich nicht einmal während des Schmelzens in diesem Kalisalze auf, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser

behandelt, so enthält dies kein Zinnoxyd. — Das in der Natur vorkommende Zinnoxyd (Zinnstein) verhält sich dem geglühten Zinnoxyd ähnlich; es ist durch unwesentliche Beimengungen bräunlich gefärbt.

Das dem Zinnoxyd entsprechende Chlorid ist eine flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser giebt es ein festes krystallisirtes Hydrat, mit mehr Wasser löst sich dasselbe vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Von derselben Zusammensetzung, wie dies Hydrat, ist das, welches man erhält, wenn eine Auflösung des Chlorürs mit Chlorgas behandelt und zum Krystallisiren gebracht wird. Die Auflösung dieser Krystalle in Wasser verhält sich vollkommen gleich der Auflösung des flüchtigen Chlorids. Werden sie in einer Retorte concentrirt, so verflüchtigt sich, wenn sie anfangen, etwas concentrirt zu werden, mit den Dämpfen des Wassers zuerst Chlorwasserstoffsäure, dann Chlorwasserstoffsäure und Zinnoxyd, oder vielmehr es geht Zinnchlorid mit den Wasserdämpfen über; die Lösung in der Retorte trübt sich dabei nicht. Unterbricht man die fernere Destillation, so kann in der Retorte noch die Verbindung des Zinnchlorids mit Krystallwasser krystallisiren; sie enthält aber neben dem Zinnchlorid noch gröfsere oder geringere Mengen von Zinnoxydhydrat, ist aber in Wasser löslich. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so entwickelt sich viel Zinnchlorid und Chlorwasserstoffsäure, und nach dem Glühen der Retorte bleibt in derselben Zinnoxyd zurück, aus welchem man durch Ammoniak geringe Mengen von Chlorwasserstoffsäure ausziehen kann. — Auch durch einen Zusatz von Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure zur Zinnchloridlösung kann man das Zinnchlorid bei der Destillation nicht zersetzen und die Verflüchtigung desselben mit den Wasserdämpfen hindern.

Eine Auflösung von metallischem Zinn in Königswasser, welche ebenfalls Zinnchlorid enthält, verhält sich ähnlich; bei einem richtigen Verhältnisse von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure kann man es dahin bringen, dafs fast alles Zinn als Zinnchlorid übergeht, und fast gar kein Zinnoxyd in der Retorte bleibt.

Werden die Lösungen des Zinnchlorids mit mehr Wasser verdünnt und dann einige Zeit hindurch gekocht, so entsteht in ihnen ein dicker voluminöser Niederschlag von Zinnoxydhydrat. Das Oxyd wird durch Kochen vollständig gefällt, wenn die Auflösung mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt gewesen ist. Dieses Oxyd, welches Berzelius Zinnoxyd *a* nennt, und das in den Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure als Chlorid enthalten ist, verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bringen in den Zinnchloridauflösungen keine Niederschläge hervor, auch wenn man die Auflösungen lange damit stehen läfst.

Nur wenn die Chloridauflösung mit einer sehr grofsen Menge von Wasser verdünnt worden ist, so erzeugt in derselben Schwefelsäure, nicht aber Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, einen Niederschlag. Man kann durch eine ganz aufserordentlich grofse Menge von Wasser aus der Chloridauflösung, die mit Schwefelsäure versetzt worden ist, alles Zinnoxyd fällen. Der Niederschlag ist schwefelsaures Zinnoxyd, aus welchem man die Schwefelsäure durch vieles Wasser auswaschen kann. In Chlorwasserstoffsäure wird derselbe gelöst, wenn auch nicht sogleich, doch nach einigem Stehen. Die Lösung ist klar, und wird auch durch mehr Wasser nicht getrübt. Mit Phosphorsäure zeigen die Auflösungen anfangs keine Veränderungen, doch nach mehreren Tagen erstarren sie zu einer farblosen Gallerte. Durch eine Auflösung von arsenichter Säure in Wasser entsteht, aber erst nach langer Zeit, ein Niederschlag.

Auflösungen von schwefelsaurem Kali und Natron, von Chlorkalium, von Chlornatrium, von Chlorammonium, von salpetersaurem Kali und von ähnlichen Salzen bringen in den Lösungen des Zinnchlorids keine Fällungen hervor.

Kalihydrat erzeugt, in geringer Menge zu den Zinnchloridauflösungen gesetzt, einen Niederschlag, der aber beim Umschütteln verschwindet, wenn die Flüssigkeit noch gegen Lackmuspapier sauer reagirt. Mehr hinzugefügte Kalilösung, so dafs dadurch die Flüssigkeit alkalisch reagirt, bringt eine voluminöse Fällung von Zinnoxydhydrat hervor, die in noch mehr hinzugefügter Kalilösung leicht und vollständig sich auflöst. Fügt man indessen zu dieser Auflösung eine noch gröfsere Menge Kalilösung hinzu, so entsteht von Neuem ein Niederschlag, weil das entstandene zinnsaure Kali in concentrirter Kalilösung schwer löslich ist. Durch hinzugefügtes Wasser verschwindet indessen dieser Niederschlag vollkommen.

Ammoniak bewirkt in den Auflösungen des Zinnchlorids einen voluminösen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht ganz unauflöslich ist. Filtrirt man diese Fällung, so löst sich bei langem Auswaschen, besonders mit Wasser, das etwas freies Ammoniak enthält, viel von dem gefällten Oxyde auf, schlägt sich aber in der filtrirten chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit wieder nieder. In einer Auflösung von Chlorammonium ist der Niederschlag unlöslich. — Diese Fällung ist, wie die durch Kalilösung entstandene, leicht in Säuren, namentlich in verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, löslich. Aus allen diesen Auflösungen, auch aus der salpetersauren, wird durch Kochen, wie aus der Auflösung des Zinnchlorids, Zinnoxydhydrat gefällt. Es geschieht dies um so vollständiger, je mehr die Auflösung mit Wasser verdünnt, und je weniger Säure zur Auflösung ange-

wandt worden war. Das gefällte Oxyd hat die Eigenschaften des Oxyds *a*.

Kohlensaures Kali bringt in der Zinnchloridauflösung unter Brausen einen voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöst.

Kohlensaures Natron giebt mit der Chloridauflösung unter Brausen einen starken Niederschlag, der sich indessen in dem reichlicher hinzugefügten Fällungsmittel nicht vollständig auflöst.

Saures kohlensaures Kali erzeugt unter starkem Brausen einen voluminösen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Cyankalium giebt in der Chloridauflösung einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafse von Cyankalium nicht löslich ist.

Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Phosphorsaures Natron giebt sogleich einen starken voluminösen Niederschlag.

Pyrophosphorsaures Natron bewirkt zwar sogleich keine Fällung, aber nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer Gallerte.

Auflösungen von saurem oxalsaurem Kali oder von Oxalsäure bewirken in der Chloridauflösung keine Fällung.

Kohlensaure Baryterde und Kalkerde fällen aus der Chloridverbindung unter Brausen schon bei gewöhnlicher Temperatur die ganze Menge des Zinnoxyds.

Kaliumeisencyanür erzeugt in der Chloridauflösung einen starken Niederschlag, der zu einer dicken, steifen Gallerte erstarrt, welche in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist.

Kaliumeisencyanid bringt keine Fällung hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen starken weifsen Niederschlag von Chlorsilber, der, wenn die Silberoxydauflösung im Ueberschufs zugesetzt ist, in Ammoniak vollständig auflöslich ist. Bei einem Ueberschufs der Zinnchloridauflösung scheidet sich durch Ammoniak Zinnoxydhydrat aus.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt eine weifse Fällung, die durch Hinzufügung von Ammoniak schwarz wird.

Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor.

Goldchloridauflösung bewirkt in der Chloridauflösung keine Fällung.

Zinnchlorür bewirkt keine Veränderung.

Gerbsäure erzeugt keinen Niederschlag, auch nicht, wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird.

Jodkalium bringt keine Fällung hervor.

Schwefelammonium bewirkt einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, der in einem Ueberschufs des hinzugefügten Fällungsmittels,

sowie auch in Kalihydrat, Ammoniak und kohlensauren Alkalien auflöslich ist. Aus den alkalischen Auflösungen setzt sich Zinnoxydhydrat ab.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in der Chloridauflösung sogleich keine Fällung, nach sehr kurzer Zeit aber erfolgt ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. In verdünnter Chloridauflösung entsteht der Niederschlag schneller, wenn dieselbe mit dem Schwefelwasserstoffwasser erwärmt oder gekocht wird. Er hat hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit mit dem Niederschlage, der durch Schwefelwasserstoffwasser in Auflösungen der arsenichten Säure entsteht. Auch wie dieser löst er sich in Kalihydrat, Ammoniak und in kohlensauren Alkalien, indessen doch schwerer, auf. Er unterscheidet sich aber dadurch von dem Niederschlage des Schwefelarseniks, dafs er sich nicht, wie dieser, beim Erhitzen vollständig verflüchtigt, sondern durch hinlängliches Glühen beim Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandelt. — Wird das Zinnsulfid mit Cyankalium geschmolzen, so sieht die geschmolzene Masse in flüssigem Zustande rothbraun aus; nach dem Erkalten aber ist sie weifs. Es ist kein Zinn zu Metall reducirt worden; es hat sich kein Rhodankalium gebildet, sondern nur ein Schwefelsalz von Zinnsulfid. — Das Schwefelzinn SnS^2 giebt beim Ausschlufs der Luft erhitzt Schwefel ab. Durch Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; die Lösung enthält Zinnchlorid. Das auf trockenem Wege erhaltene Schwefelzinn (Musivgold) ist in erhitzter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich.

Durch metallisches Zink wird aus der Zinnchloridauflösung zuerst metallisches Zinn, sodann aber ein weifser gelatinöser Niederschlag von Zinnoxydhydrat gefällt. Je verdünnter die Zinnchloridauflösung ist, desto weniger wird Zinn metallisch gefällt, und desto mehr Zinnoxyd scheidet sich aus. Fügt man aber zu der Zinnchloridlösung freie Chlorwasserstoffsäure, so wird durch Zink alles Zinn metallisch ausgeschieden, und es bildet sich kein Zinnoxyd.

Durch metallisches Eisen wird das Zinnchlorid in einer Auflösung zu Zinnchlorür reducirt, es scheidet sich kein metallisches Zinn ab.

Wird das Zinnoxyd durch Erwärmen von metallischem Zinn mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erhalten, so ist es in einem Ueberschufs der Säure und in hinzugefügtem Wasser ganz unlöslich. Auch wenn das Oxyd nach Abwaschen der Salpetersäure, von welcher es indessen hartnäckig einen Theil zurück behält, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, löst es sich in dieser nicht auf. Erhitzt man aber das Oxyd mit dieser Säure, und fügt dann Wasser hinzu, so entsteht sogleich eine klare Auflösung. Diese chlorwasser-

toffsaure Auflösung des durch Salpetersäure entstandenen Zinnoxyds, welches Berzelius Zinnoxyd *b* und Fremy Metazinnsäure nennt, verhält sich gegen viele Reagentien anders, als die des flüchtigen Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrats in Wasser.

Wird die chlorwasserstoffsaure Lösung dieses Oxyds der Destillation unterworfen, so verhält sie sich wesentlich verschieden von der Lösung des Zinnchlorids. Sie trübt sich durch Erhitzen. Das Destillat enthält nur Chlorwasserstoffsäure und kein Zinnoxyd, und nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken ist, entwickelt sich etwas Chlor (wenn das angewandte Zinnoxyd noch etwas Salpetersäure enthält), und es bildet sich etwas Zinnchlorid, das überdestillirt. Der Unterschied zwischen dieser Lösung und der des Zinnchlorids scheint also darin zu liegen, dafs in ersterer die Chlorwasserstoffsäure mit dem Zinnoxyd sich nicht zu Zinnchlorid vereinigt hat.

Auch wenn die chlorwasserstoffsaure Lösung des Oxyds mit vieler Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, so geht kein Zinnchlorid über.

Wird die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so entweicht die Chlorwasserstoffsäure zum gröfsten Theil, und es bleibt Zinnoxyd, nur wenig Chlorwasserstoffsäure enthaltend, zurück.

Aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung des *b* Oxyds wird, wenn dieselbe mit einer gehörigen Menge Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen Zinnoxydhydrat ausgeschieden. Die Fällung hat ganz dasselbe Ansehen, und ist eben so voluminös, wie das durch Kochen aus einer Zinnchloridauflösung ausgeschiedene *a* Oxyd, aber ungeachtet dieser Aehnlichkeit im Aeufseren verhält es sich, wie das Oxyd *b*. Unter gleichen Umständen wird das Oxyd *b* früher durch Kochen gefällt, als das Oxyd *a*.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, wenn sie auch nicht mit Wasser verdünnt worden ist, einen starken Niederschlag hervor, und fast die ganze Menge des Zinnoxyds wird gefällt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird derselbe mit Wasser, besonders mit warmem gewaschen, so kann aus demselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Wird das ausgewaschene Zinnoxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugesetzt, so bringt verdünnte Schwefelsäure von Neuem in der Auflösung einen Niederschlag hervor. — Wird der durch Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* gefällte Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, so giebt auch diese Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag. Behandelt man indessen auf gleiche Weise das durch

Kochen aus einer Zinnchloridauflösung gefällte Oxyd, das dem durch Kochen gefällten Oxyd *b* dem Aeufseren nach vollkommen ähnlich ist, so erhält man in der Auflösung desselben durch verdünnte Schwefelsäure keine Fällung. — Wird das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und dann Wasser hinzugefügt, so erfolgt eine vollkommene Lösung, aus welcher sich indessen nach einiger Zeit von selbst ein Niederschlag von schwefelsaurem Zinnoxyd absetzt. Auch mit Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelt, löst es sich in hinzugesetztem Wasser auf; aber auch aus dieser Lösung erfolgt nach einiger Zeit ein starker Niederschlag.

Auflösungen von schwefelsaurem Kali und Natron erzeugen sogleich starke Niederschläge in der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b*, wodurch dieselbe sich ebenfalls von der des Zinnchlorids unterscheidet. In vielem Wasser sind diese Fällungen nicht löslich, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure. Auch eine Lösung von Chlornatrium bringt einen Niederschlag, doch einen geringeren hervor, während Lösungen von Chlorkalium und von Chlorammonium dies nicht bewirken. Eine Lösung von salpetersaurem Kali giebt einen Niederschlag erst nach sehr langem Stehen.

Wenn die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so wird in ihr durch Chlorwasserstoffsäure ein starker Niederschlag erzeugt, aber es wird nicht die ganze Menge des Zinnoxyds gefällt. Giefst man vom Niederschlage die Säure ab, so löst er sich leicht in hinzugesetztem Wasser auf. Enthält indessen die Auflösung schon überschüssige Säure, so erhält man durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällung.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des *b* Oxyds giebt aber nur, wenn sie sehr wenig freie Säure enthält, auch durch Zusatz von Salpetersäure einen wiewohl geringen Niederschlag. Durch hinzugesetztes Wasser löst er sich wieder auf. — Hat man aber aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung das Oxyd *b* durch Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd auch in feuchtem frisch gefälltem Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die durch Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Niederschläge des Oxyds *a* in Salpetersäure löslich sind.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* einen Niederschlag hervor, der in mehr hinzugefügter Kalilösung auflöslich ist. Eben so löst sich das, unmittelbar durch metallisches Zinn vermittelst Salpetersäure erhaltene Oxyd *b* in Kalilösung vollkommen auf. Die Auflösung ist gewöhnlich trübe oder opalisirend, wird aber durch längeres Stehen klarer. Noch mehr hinzugesetzte Kalilösung bringt eine Trübung hervor, die durch Wasser wieder verschwindet. Die etwas concentrirte Auflösung trübt

sich nicht beim Erhitzen, gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Durch Erwärmen wird dieselbe flüssig, bildet sich aber nach dem Erkalten wieder. Im luftleeren Raume abgedampft verwandelt sich die Auflösung in eine Gallerte, die zu einer durchsichtigen, dem arabischen Gummi ähnlichen Masse austrocknet, welche sich in Wasser vollkommen wieder auflöst. — Setzt man zu der Auflösung des zinnsauren Kalis Alkohol, so scheidet sich dasselbe aus, und kann vom überschüssigen Kali dadurch getrennt werden. Der ausgeschiedene Niederschlag ist in Wasser vollkommen löslich. — Die Auflösung giebt mit Chlornatriumauflösung einen starken Niederschlag, und das Zinnoxyd wird dadurch gänzlich gefällt. Eben so verhalten sich Auflösungen von Chlorkalium, Chlorammonium und von schwefelsaurem Kali. Werden aber die entstandenen Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich darin auf. Durch Chlorwasserstoffsäure entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag, der aber beim Erhitzen und nachherigen Zusetzen von Wasser sich auflöst. In dieser Auflösung entsteht durch verdünnte Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag. Es ist indessen zu bemerken, daſs unter gewissen Umständen Schwefelsäure in einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des zinnsauren Kalis, in welchem das Oxyd *b* enthalten ist, keinen Niederschlag hervorbringen kann.

Ammoniak bewirkt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Zinnoxyds *b* einen ähnlichen Niederschlag, wie in der des Oxyds *a*. Er unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daſs er, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, sich nur durch hinzugesetztes Wasser auflöst, und daſs in dieser Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron geben voluminöse Niederschläge, die im reichlicher hinzugefügten Fällungsmittel nicht auflöslich sind. Werden die Fällungen aber auf dem Filtrum ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf, und das Waschwasser trübt die durchfiltrirte Flüssigkeit.

Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Phosphorsaures Natron giebt sogleich einen starken voluminösen Niederschlag. Eben so auch pyrophosphorsaures Natron.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen starken weiſsen Niederschlag.

Kaliumeisencyanid bringt einen weiſslich gelben Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen starken weiſsen Niederschlag, der, wenn auch die Silberoxydauflösung im Ueberschuſs hinzugesetzt worden war, nicht vollständig in Ammoniak auflöslich ist,

sondern Zinnoxyd *b* ungelöst zurückläfst. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich diese Modification des Zinnoxyds von dem Zinnoxyd *a*.

Zinnchlorür bringt in der Auflösung des Oxyds *b* in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure einen hell bräunlichen Niederschlag hervor.

Gerbsäurelösung erzeugt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* zwar nicht sogleich, wohl aber nach einigen Stunden, einen gelblich weifsen Niederschlag.

Gegen saures kohlensaures Kali, Cyankalium, kohlensaure Baryterde, salpetersaures Quecksilberoxydul, Goldchlorid, Jodkalium, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Zink verhält sich die Auflösung des Oxyds *b*, wie die des Oxyds *a*.

Wird geglühtes Zinnoxyd mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so erhält man aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von zinnsaurem Kali. Das Zinnoxyd in denselben ist von der Modification *a*. Getrennt von der Mutterlauge ziehen sie an der Luft leicht Kohlensäure an, und lösen sich dann nicht mehr klar in Wasser auf. Gegen die Luft geschützt, und unter der Mutterlauge aufbewahrt, lösen sie sich aber vollständig in Wasser auf. In Alkohol sind sie leicht und vollständig auflöslich. Die wässrige Auflösung wird durch mehr hinzugefügte Kalilösung nicht getrübt. Eben so giebt dieselbe keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Eine Auflösung von Chlorammonium trübt anfangs die Auflösung nicht, nach einiger Zeit entsteht aber ein starker Niederschlag. Mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure im Ueberschusse versetzt, bleibt die Auflösung vollkommen klar.

Schmelzt man geglühtes Zinnoxyd mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird Kohlensäure ausgetrieben, aber die geschmolzene Masse wird nicht vollständig von Wasser aufgelöst. In dem in Wasser aufgelösten zinnsauren Alkali ist das Zinnoxyd von der Modification *a*, und wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so wird in der Auflösung durch Schwefelsäure keine Fällung hervorgebracht. Die wässrige Auflösung trübt sich von selbst, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, sie zieht Kohlensäure an, und nach mehreren Tagen ist alles Zinnoxyd aus ihr ausgeschieden. — Die im Wasser ungelöste Masse, die den gröfsten Theil des angewandten Zinnoxyds ausmacht, läuft beim Auswaschen mit Wasser, wenn das kohlensaure Alkali fast fortgenommen ist, ganz milchicht durchs Filtrum, und ist deshalb gar nicht zu filtriren; sie ist nur in geringer

Menge in Chlorwasserstoffsäure, in concentrirter Schwefelsäure aber selbst nicht durch Erhitzen löslich; das Wenige, was sich aber auflöst, ist von der Modification *a* und wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt. Auch durch Digestion mit Schwefelammonium wird sie nicht aufgelöst, wohl aber, nachdem sie mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, durch lange Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelzinn verwandelt.

Das Oxyd *a* kann in seinen Auflösungen in das Oxyd *b* umgewandelt werden; die unmittelbare Verwandlung aber des Oxyds *b* in das Oxyd *a* in Auflösungen ist noch nicht bewirkt worden.

Läfst man eine Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Zinnchloridhydrats in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Jahre stehen, so ist das Oxyd *a* vollständig in das Oxyd *b* übergegangen, ohne dafs die Flüssigkeit sich im Aeufseren verändert hat. Die Auflösung enthält dann das Oxyd *b* in der geringsten Menge von Chlorwasserstoffsäure gelöst, wie sie sonst nicht darzustellen ist, wenn man das aus metallischem Zinn vermittelst Salpetersäure erhaltene Oxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst. — Im Uebrigen verhält sich jene Auflösung vollkommen wie eine durch Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure bereitete, namentlich gegen Schwefelsäure, durch welche ein starker Niederschlag hervorgebracht wird.

Diese Verwandlung kann indessen auch in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Zinnchloridhydrats bis zum Kochen, so wird das Oxyd gefällt. Dies gefällte Oxyd ist noch das Oxyd *a*, denn es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf und giebt eine Auflösung, welche durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durch Kochen. Man mufs unter Erneuerung des verdampften Wassers, während man von Zeit zu Zeit sehr kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, einige Stunden oder so lange kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt wird. Alsdann enthält die Auflösung das Oxyd *b*.

Ist das Oxyd *a*, wenn man dasselbe aus den Auflösungen des Chlorids durch Ammoniak gefällt hat, an der Luft getrocknet, so hat es noch alle seine Eigenschaften behalten. Es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung giebt mit Schwefelsäure keine Fällung. Auch bis 50° C. erhitzt, verliert es zwar Wasser, aber noch nichts von seinen Eigenschaften. Bis 80° C. erhitzt, wird es schwerlöslicher in Chlorwasserstoffsäure; ein Theil bleibt ungelöst, aber das Aufgelöste hat noch die meisten Eigenschaften des Oxyds *a*. Wenn es bis 130° C. erhitzt wird, so verliert es ferner kein Wasser mehr,

aber ein Theil löst sich immer noch in Chlorwasserstoffsäure auf, was auch noch geschieht, wenn das Oxyd geglüht ist. Je stärker es jedoch geglüht wird, desto weniger löst es sich in Chlorwasserstoffsäure auf.

Wenn krystallisirtes Zinnchlorür viele Jahre hindurch beim Zutritt der Luft aufbewahrt wird, so verwandelt es sich endlich vollkommen in eine Verbindung von Zinnchlorid mit Zinnoxyd. Das Zinn ist in der Verbindung als Zinnoxyd *a* enthalten. Löst man daher das Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, so giebt die Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag, keine Fällung indessen mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösung des Chlorammoniums wird auch durch längeres Kochen durch keine Modification des Zinnoxyds zersetzt. In der filtrirten Lösung findet man kein gelöstes Zinnoxyd.

Werden aber die verschiedenen Modificationen des Zinnoxyds mit Chlorammonium gemengt, und das Ganze geglüht, so verflüchtigt sich das Zinnoxyd vollständig und ohne Rückstand. Mengt man die zinnsauren Alkalien mit Chlorammonium, so bleibt nach dem Glühen das alkalische Chlormetall zurück, während das Zinnoxyd verflüchtigt worden ist. Man mufs bei nicht zu kleinen Mengen den Rückstand noch einige Male mit Chlorammonium mengen und glühen, um das Zinnoxyd ganz vollständig zu verjagen. Aus den Schwefelsalzen des Schwefelzinns, wenigstens aus denen, die alkalische Schwefelmetalle enthalten, kann durch Glühen, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt hat, alles Zinn und aller Schwefel verjagt werden, und es bleibt nur alkalisches Chlormetall zurück.

Wird Zinnoxyd mit Cyankalium geschmolzen, so wird die ganze Menge des Zinns zu Metall reducirt. Uebergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleiben metallische Zinnkörner ungelöst. Läfst man aber dieselben lange in Berührung mit der Lösung, so kann das in derselben enthaltene Cyankalium etwas Zinn auflösen.

Die Zinnoxydsalze, in denen das Oxyd Base ist, und die in Wasser unlöslich sind, wie z. B. das schwefelsaure Zinnoxyd *b*, werden durch Glühen zerstört, wenn die mit ihnen verbundene Säure flüchtig ist. Es bleibt Zinnoxyd übrig, wenn das Glühen hinreichend lange gewährt hat. Man befördert die Verflüchtigung der Säure, wenn vor dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gelegt wird. Wenn man ein in Wasser unlösliches Zinnoxydsalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst hat, so erkennt man die Gegenwart des Zinnoxyds am besten an dem gelben Niederschlage, der in der Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser entsteht und der in Schwefelammonium auflöslich ist. Wenn eine Zinnoxydverbindung geglüht und dadurch in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden ist, so schmelzt man sie,

nachdem man sie fein zerrieben hat, in einem Silbertiegel mit Kalihydrat. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. In den unlöslichen Zinnoxydverbindungen ist die Gegenwart des Zinnoxyds leicht durchs Löthrohr zu finden.

In den Zinnoxydsalzen, in denen das Zinnoxyd Säure ist, kann die Gegenwart desselben oft am besten auf die Weise erkannt werden, dafs die fein geriebene Verbindung mit drei Theilen kohlensauren Natrons und drei Theilen Schwefel in einem kleinen Porcellantiegel zusammengeschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt. Dasselbe löst das Zinn als Schwefelsalz auf; aus der filtrirten Auflösung kann durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure Schwefelzinn gefällt werden, welches sonderbarer Weise nicht rein gelb aussieht, sondern bräunlich, obgleich es doch mit freiem Schwefel gemengt ist. Durch Rösten verwandelt sich dasselbe in Zinnoxyd. Geben die Basen, mit denen das Zinnoxyd verbunden war, Schwefelmetalle, die in einer Auflösung von Schwefelnatrium nicht löslich sind, so bleiben sie nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst zurück.

Vor dem Löthrohre kann das Zinnoxyd zwar ohne Zusatz auf Kohle im Reductionsfeuer zu metallischem Zinn reducirt werden, doch gehört dazu ein langes und anhaltendes Blasen. Die Reduction gelingt weit leichter, wie bei den Zinnoxydulverbindungen, durch Soda bei einem Zusatze von Borax (S. 407). Das Zinnoxyd wird, mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und erhitzt, blaugrün gefärbt. Das dem Oxyde entsprechende Schwefelzinn verhält sich, wie S. 406 angegeben wurde.

Die Zinnoxydauflösungen können also leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelammonium erkannt werden.

Die beiden Modificationen *a* und *b* unterscheiden sich in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung am besten durch das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, gegen salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak und gegen Gerbsäure. Besonders aber weichen die Lösungen in ihrem Verhalten bei der Destillation wesentlich von einander ab.

Auch durch Weinsteinsäure und Ammoniak, so wie durch Zinnchlorür können, wie dies sogleich weiter unten gezeigt werden wird, beide Modificationen von einander unterschieden werden.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen ist auf die Erkennung des Zinnoxyds durch Reagentien von Einflufs. Aus einer Auflösung von Zinnchlorid und von Zinnchloridhydrat, zu

27 *

welcher man Weinsteinsäure gesetzt hat, fällt Ammoniak kein Zinnoxyd; die Flüssigkeit bleibt bei der Uebersättigung mit Ammonik vollkommen klar. Dahingegen wird aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, zu welcher Weinsteinsäure gesetzt worden ist, durch Ammoniak die ganze Menge des Zinnoxyds gefällt.

Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron trüben zuerst die mit Weinsteinsäure versetzten Auflösungen des Zinnoxyds *a* in Chlorwasserstoffsäure nicht, nach einiger Zeit aber entsteht in einer solchen Auflösung durch kohlensaures Natron ein starker Niederschlag. Aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, zu welcher man Weinsteinsäure gesetzt hat, wird durch Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron das Zinnoxyd gefällt. Auch durch verdünnte Schwefelsäure erfolgt in einer solchen Auflösung ein Niederschlag, wie bei Abwesenheit von Weinsteinsäure.

Verbindungen von Zinnoxydul mit Zinnoxyd, welche aber keine Aehnlichkeit mit dem Zinnsesquioxydul haben, werden erhalten, wenn die Hydrate der Zinnoxyde *a* und *b* mit Zinnchlorür gemengt werden. Mengt man das Hydrat des Zinnoxyds *b* mit Zinnchlorür und sehr wenigem Wasser, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul, so wird es sogleich gelbbraun; es bildet sich die Verbindung $SnO + 3SnO^2$ (Fremy). Auch wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* mit einer klaren Auflösung von Zinnchlorür, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul vermischt, bekommt man einen gelblichen Niederschlag, welcher mit Chlorwasserstoffsäure eine schwach gefärbte Auflösung giebt. Setzt man einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Gelbliche hat. Wenn man aber das Hydrat des Oxyds *a* mit Zinnchlorür und etwas Wasser, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul mengt, wird es gewöhnlich zwar etwas gelb gefärbt, aber weit weniger intensiv, als das Oxyd *b* unter gleichen Umständen. Eine Auflösung von Zinnchlorid oder von Zinnchloridhydrat giebt weder mit einer Auflösung von Zinnchlorür, noch mit einer von schwefelsaurem Zinnoxydul einen Niederschlag; die Flüssigkeiten werden durch Vermischen nicht gefärbt; durch Ammoniak wird in ihnen ein weifser Niederschlag erzeugt. — Wenn eine Auflösung von Zinnoxyd oder Zinnoxydul in Säuren oder in Alkalien eine gelbliche Farbe hat, die nicht von der Gegenwart eines anderen Metalles herrührt, so ist gewöhnlich in der Oxydauflösung etwas Oxyd *b* und Oxydul, oder in der Oxydulauflösung etwas Oxyd *b* enthalten. Diese Reactionen des *b* Zinnoxyds unterscheiden es von anderen Oxyden, namentlich von denen des Antimons.

XL. Antimon. Sb.

Das Antimon hat eine zinnweiſse Farbe, welche einen Stich ins Bläuliche hat, starken Glanz und eine starkblätterige Structur. Je reiner das Antimon ist, desto feinkörniger scheint es zu sein. Es ist spröde und läſst sich leicht pulvern; es schmilzt leicht und ist beim Ausschluſs der Luft wenig, oder nur erst in der Weiſsglühhitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht. Wenn das Antimon beim Zutritt der Luft erhitzt wird, bleibt es längere Zeit, nachdem die äuſsere Erhitzung aufgehört hat, rothglühend, und stöſst eine dicke weiſse Rauchsäule von antimonichter Säure aus, die bei ruhiger Luft zuerst senkrecht in die Höhe steigt, und sich sodann in Gestalt von glänzenden Krystallen absetzt. Erhitzt man ein Stückchen Antimon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so umgiebt sich die Kugel des Antimons, nachdem sie zu dampfen aufgehört hat, mit einem Netze von krystallisirter antimonichter Säure. Das Antimon kann beim Zutritte der Luft als antimonichte Säure vollständig verflüchtigt werden. — Das specifische Gewicht des Antimons ist 6,71.

Wenn man aus der Lösung des Antimonchlorids ($SbCl^3$) in Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer schwachen elektrischen Säule das Antimon sich an den negativen Pol, an Kupfer- oder Platindraht, absetzen läſst, so zerstäubt das so ausgeschiedene Metall beim Ritzen mit einer Nadel unter starker Wärmeentwicklung, wobei die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Zinns steigen kann. Es wird gleichzeitig etwas Antimonchlorid verflüchtigt, das in dem auf die angegebene Weise ausgeschiedenen Antimon immer enthalten ist. Auch durch Erhitzen bis zu ungefähr 100° kann man dieselbe Veränderung bewirken, welche in einem Zerfallen der ausgeschiedenen Verbindung in Antimon und Antimonchlorid zu bestehen scheint. Aus Lösungen von Antimonbromid und Antimonjodid lassen sich ähnliche Verbindungen abscheiden (Gore).

Durch Salpetersäure wird das Antimon leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, da alle Oxydationsstufen des Antimons in Salpetersäure fast unlöslich sind. Behandelt man fein gepulvertes Antimon mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, die mit einem gleichen Theile oder mit mehr Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich gröſstentheils in antimonichte Säure, die indessen immer etwas Antimonsäure enthält. Durch stärkere Salpetersäure kann das Antimon bei längerem Erhitzen ganz in Antimonsäure verwandelt werden. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Antimon selbst beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen. Das beste Auflösungsmittel des Antimons ist Königswasser; von diesem wird es beim Erwärmen vollständig aufgelöst, die Auflösung enthält, besonders nach längerem Erhitzen, Antimonsäure; bisweilen, bei

geringer Erhitzung und Anwendung von verdünnter Säure, kann dieselbe auch antimonichte Säure enthalten. Enthält das Antimon viel Blei, so krystallisiren aus der Auflösung desselben in Königswasser nach dem Erkalten Flitter von Chlorblei. Uebersättigt man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Ammoniak, so mufs die dadurch entstehende Fällung sich in einem Ueberschufs von Schwefelammonium vollständig auflösen; bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst zurück, so enthielt das Antimon Eisen, Blei oder andere fremde Metalle. Wenn man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Wasser verdünnt, so wird sie milchicht; dies geschieht nicht, wenn man vorher Weinsteinsäure hinzugesetzt hat. — Leitet man Chlorgas über Antimon und erhitzt dies, so erhält man flüssiges Antimonsuperchlorid. Bei einem sehr schwachen Zuströmen von Chlorgas kann auch festes Antimonchlorid entstehen. Das metallische Antimon zersetzt das Wasser, aber erst bei sehr hoher Temperatur. Es wird dabei unter Wasserstoffgasentwicklung in antimonichte Säure verwandelt. Wird eine Auflösung von irgend einer oxydirten Antimonverbindung zu verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gegossen, in welche man metallisches Zink gelegt hat, so findet eine Ausscheidung von metallischem Antimon statt, gleichzeitig entwickelt sich aber neben Wasserstoffgas auch Antimonwasserstoffgas. Leitet man das Gasgemenge, nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet worden ist, durch eine enge Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und erhitzt diese an einer Stelle bis zum Glühen, so setzt sich nicht weit von der erhitzten Stelle ein Spiegel von metallischem Antimon, selbst bei der kleinsten Menge der Antimonverbindung ab, indem das Antimonwasserstoffgas sich in Wasserstoffgas und metallisches Antimon zerlegt. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gasgemenge strömt, nicht, zündet dieses aber an, so brennt es mit einer weifslich grünlichen Flamme, und unter Ausstofsung eines weifsen Rauches von antimonichter Säure. Hält man in die Flamme einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte oder eine Porcellanschale, so setzen sich darauf schwarze Flecke von metallischem Antimon ab. — Wird das Gas durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so wird das Antimonwasserstoffgas zersetzt, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber.

Antimonsuboxyd. SbO oder Sb^2O (?).

Es ist dunkelgrau oder braun, und bildet sich an dem positiven Pol einer sehr schwachen elektrischen Säule, wenn man Antimon als positiven Pol anwendet, und den Strom am besten durch eine Lösung von Antimonchlorid in Chlorwasserstoffsäure gehen läfst. Es zerfällt bei Behandlung mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure in Antimon-

chlorid, das sich auflöst, und in metallisches Antimon, das ungelöst zurückbleibt.

Antimonichte Säure (Antimonoxyd). $Sb^2 O^3$.

In reinem Zustande ist die antimonichte Säure weifs, und in Wasser in einem geringen Grade löslich. Hat man sie mit heifsem Wasser behandelt, so scheidet sich ein geringer Theil der gelösten antimonichten Säure beim Erkalten aus. Sie schmilzt bei nicht sehr starker Hitze zu einer gelben Masse, die beim Erkalten weifs und krystallinisch wird. Wenn sie beim Ausschluss der Luft erhitzt wird, kann sie vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallnadeln sublimirt erhalten werden. Erhitzt man sie beim vollkommenen Zutritt der Luft, so stöfst sie kaum einen weifsen Rauch aus, verliert die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, und verwandelt sich in eine Verbindung von Antimonsäure mit antimonichter Säure. Die antimonichte Säure verflüchtigt sich sehr leicht und vollständig, wenn sie mit Chlorammonium gemengt erhitzt wird. Durch Erhitzen mit Kohle kann man sie leicht zu metallischem Antimon reduciren. Wenn sie mit Schwefelantimon geschmolzen wird, verbindet sie sich leicht mit demselben, ohne dabei, wenn sie rein ist, schweflichte Säure zu entwickeln. Die Verbindung ist glasartig, wenn sie schnell, krystallinisch, wenn sie langsam erkaltet ist. Erstere ist von mehr rother Farbe, und ein Nichtleiter der Elektricität; letztere von mehr schwarzer Farbe, und ein Leiter der Elektricität. Je mehr antimonichte Säure die Verbindung enthält, desto mehr ist sie roth, doch wenn man sie nach dem Schmelzen äufserst langsam erkalten läfst, so kann sie noch krystallinisch und von schwarzer Farbe erhalten werden, aber der Strich, welchen sie dann auf unglasirtem Porcellan giebt, hat keine rein schwarze Farbe, sondern einen Stich ins Röthliche. Giefst man eine solche Verbindung von antimonichter Säure mit Schwefelantimon nach dem Schmelzen in grofsen Tropfen auf kaltes Porcellan, so werden diese auf der Seite, wo sie auf dem Porcellan schnell erkalten konnten, glasartig, röthlich und Nichtleiter der Elektricität; auf der andern Seite krystallinisch, schwarz und Leiter der Elektricität.

Wird die antimonichte Säure mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, so treibt sie Kohlensäure aus denselben aus und verbindet sich mit den Alkalien. Wenn indessen die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so scheidet sich antimonichte Säure aus, die kein Alkali enthält, das im Wasser aufgelöst bleibt. Schmelzt man antimonichte Säure mit den Hydraten der Alkalien, so löst sie sich in denselben auf, und hinzugefügtes Wasser kann eine gänzliche Auflösung bewirken. Hat man indessen die antimonichte Säure längere Zeit im Silbertiegel beim Zutritt der Luft mit den Hydraten der Alkalien ge-

schmolzen, so oxydirt sie sich endlich ganz zu Antimonsäure. — In Salpetersäure ist die antimonichte Säure nicht löslich, indessen nicht so vollkommen unlöslich darin, wie das Zinnoxyd *b*, denn die von der antimonichten Säure getrennte salpetersäurehaltige Flüssigkeit enthält etwas von derselben. Erhitzt man die antimonichte Säure mit Salpetersäure, so oxydirt sie sich zum Theil unter Ausstofsung von rothen Dämpfen zu Antimonsäure; je stärker die Salpetersäure ist, und je länger man erhitzt, um so mehr Antimonsäure wird gebildet. In Chlorwasserstoffsäure löst sich die antimonichte Säure auf, die Auflösung ist vollkommen klar. Löst sie sich selbst beim Erhitzen nicht zu einer klaren Flüssigkeit in Chlorwasserstoffsäure auf, so enthält sie Antimonsäure. Die klare Auflösung wird milchicht, wenn man sie mit Wasser versetzt, indem sich dadurch eine voluminöse Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonchlorid ausscheidet, die indessen durch längeres Stehen und besonders beim Erhitzen sich senkt und schwer wird. Setzt man so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu der milchichten Flüssigkeit hinzu, dafs sie klar erscheint, so bringt Salpetersäure darin keine Fällung hervor. Setzt man Salpetersäure zu einer durch Wasser milchicht gewordenen Antimonauflösung, so wird diese dadurch klar. Bei längerem Stehen indessen trüben sich beide Auflösungen.

Das Antimonchlorid, welches der antimonichten Säure entspricht, ist in wasserfreiem Zustande eine feste, krystallinische, weifse Masse, die bei gelinder Wärme schmilzt und in geschmolzenem Zustande wie Oel fliefst. Es ist leicht flüchtig und destillirbar, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerfliefst dadurch zu einer milchichten Flüssigkeit. Setzt man Wasser zum Antimonchlorid, so verwandelt sich dasselbe in eine Milch, und der gröfste Theil des Antimons wird als eine Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonchlorid durch viel Wasser als ein weifses Pulver abgeschieden, das durch langes Stehen unter der Flüssigkeit krystallinisch werden kann. — Wird eine Lösung von Antimonchlorid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen, so geht zuerst mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure über, später enthält dieselbe Antimonchlorid, und endlich verflüchtigt sich wasserfreies Chlorid, das schon im Halse der Retorte zu einer festen Masse erstarrt. — Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung Salpetersäure, und unterwirft das Ganze der Destillation, so destilliren nur Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure über, aber kein Antimon. Nur zuletzt, wenn keine Salpetersäure sich mehr entwickelt, destillirt eine sehr geringe Menge des Chlorids $SbCl^5$ über, das sich zum Theil als krystallinisches festes Hydrat im Halse der Retorte ansetzt, zum Theil aber durch den Einflufs der Hitze unter Chlorentwicklung in Antimonchlorid $SbCl^3$ zersetzt wird. In der Re-

torte bleibt Antimonsäure zurück. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Antimonchlorid wesentlich von dem Zinnchlorid.

In einer Auflösung von Antimonchlorid, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dafs sie klar geworden ist, geben die Reagentien folgende Erscheinungen:

Kalihydrat giebt einen weifsen, voluminösen Niederschlag, der in einem sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels sich vollständig auflöst. Die Auflösung wird weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch Kochen getrübt. Hat man weniger Kalilösung hinzugefügt, so dafs der voluminöse Niederschlag nicht aufgelöst worden ist, und erhitzt man dann die Flüssigkeit, so verändert der Niederschlag sein Ansehen, er wird schwer, krystallinisch, nimmt ein geringes Volumen ein und sondert sich bald ab. An den Wänden des Gefäfses setzen sich dann oft krystallinische Körner von antimonichter Säure ab. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist viel antimonichte Säure aufgelöst, doch um so weniger, je weniger Kaliauflösung angewandt worden ist. Wird eine Lösung von antimonichter Säure in Kalihydrat aufserordentlich lange Zeit gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt, so scheidet sich endlich alle antimonichte Säure krystallinisch aus der Lösung ab. — In einer keine Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Auflösung von antimonichter Säure in Kali bringt Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor.

Ammoniak bildet einen starken voluminösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich senkt und schwer wird. In einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist er fast gar nicht auflöslich.

Kohlensaures Kali bringt einen voluminösen Niederschlag hervor, der bei längerem Stehen sich senkt und schwer wird. Durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels wird besonders beim Erhitzen die antimonichte Säure ganz aufgelöst. Je länger indessen die Auflösung steht, desto mehr von der aufgelösten antimonichten Säure scheidet sich aus.

Saures kohlensaures Kali bewirkt einen starken Niederschlag, der im Uebermaafse des Fällungsmittels fast ganz unlöslich ist.

Cyankalium erzeugt sogleich eine starke Fällung, die in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Phosphorsaures Natron giebt einen voluminösen Niederschlag, der auch durch längeres Stehen sich nicht senkt und schwer wird, sondern voluminös bleibt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch viel antimonichte Säure.

Oxalsäure bringt einen reichlichen voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der sich später senkt. Bei längerem Stehen wird durch die Oxalsäure die antimonichte Säure ganz gefällt, so dafs die abfiltrirte Flüssigkeit nichts davon enthält. Bei einem zu grofsen Zusatze von Oxalsäure erscheint der Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach längerem Stehen, aber auch in diesem Falle wird alle antimonichte Säure aus der Flüssigkeit geschieden.

Kohlensaure Baryterde fällt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen die ganze Menge der antimonichten Säure aus der Auflösung. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nicht ganz unbeträchtliche Mengen von antimonichtsaurer Baryterde aufgelöst.

Barytwasser wirkt ähnlich, wie kohlensaure Baryterde.

Kaliumeisencyanür bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist.

Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag; entsteht eine geringe Trübung, so verschwindet dieselbe wieder durch eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure.

Gerbsäure bringt einen weifsen oder schwach gelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bildet einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels sich vollständig wieder auflöst. Die Auflösung wird durch Erwärmen sehr gefördert, und wird leichter bewirkt, wenn das Schwefelammonium von gelber Farbe ist. — Enthält die Antimonauflösung fremde Metalle, wie Eisen, Blei, Kupfer u. s. w., so bleiben diese bei der Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelammonium als Schwefelmetalle von schwarzer Farbe ungelöst zurück.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in sauren und neutralen Antimonoxydauflösungen einen orangerothen voluminösen Niederschlag von Schwefelantimon hervor. Dieses Schwefelantimon enthält, wenn man es durch Schwefelwasserstoff aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Antimonchlorids erhalten hat, hartnäckig Antimonchlorid; man kann es nur auf die Weise rein davon erhalten, dafs man zu der Lösung des Antimonchlorids Weinsteinsäure setzt, wonach durch hinzugefügtes Wasser keine Trübung, sondern eine vollständige Lösung erfolgt, und dann diese Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dieses Schwefelantimon enthält nach dem Trocknen noch kleine Mengen von Wasser, die aber noch kein ganzes Procent betragen, welche es bis zu 100° und selbst bis zu 150° erhitzt nicht abgiebt. Dies geschieht erst bei 200°, aber dann erleidet es noch eine andere sehr merkwürdige Veränderung; es wird schwarz, krystallinisch (unter dem Mikroskop besichtigt), ein Leiter der Elektricität und erhält eine gröfsere Dichtigkeit, während es früher im rothen Zustande amorph und

ein Nichtleiter der Elektricität war. Es ist in dieselbe Modification des Schwefelantimons verwandelt worden, die sich in der Natur als Grauspiefsglanzerz findet, und die durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon erhalten werden kann. Dieses Schwefelantimon ist leicht schmelzbar; wenn man es aber in geschmolzenem Zustande rasch abkühlt, indem man es in eine grofse Menge von kaltem Wasser giefst, so wird es wieder in die andere Modification verwandelt, wird, wenigstens wenn es fein gerieben wird, roth, amorph, ein Nichtleiter der Elektricität, und bekommt ein niedrigeres specifisches Gewicht. Aber auch dieses roth gewordene Schwefelantimon kann bis zu 200° erhitzt, wiederum in die schwarze Modification verwandelt werden. Durch Wasserstoffgas wird das Schwefelantimon, das schwarze und das rothe, bei erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in metallisches Antimon verwandelt, ohne dafs dabei freier Schwefel entweicht.

Sowohl das orangerothe, als auch das schwarze Schwefelantimon sind beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung und Bildung von Antimonchlorid vollständig auflöslich; das erstere aber leichter als das letztere. Wird das orangerothe Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, aber mit weniger, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist, so wird es schon durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller durch sehr geringes Erhitzen, in die schwarze Modification verwandelt, während sich mehr oder weniger davon auflöst. Mit verdünnter Schwefelsäure gelingt diese Umänderung nur sehr unvollkommen, und mit schwachen Säuren, wie mit Weinsteinsäure, gar nicht. — Wird das Schwefelantimon mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich gewöhnlich bis auf einen weifsen krystallinischen Rückstand von antimonichter Säure darin auf, welche aber durch Zusetzen von mehr Kalihydrat ebenfalls gelöst wird. — Kocht man das orangerothe Schwefelantimon mit einer bedeutenden Menge einer Lösung von kohlensaurem Kali, so wird es aufgelöst; beim Erkalten aber scheidet das gelöste Schwefelantimon sich gröfstentheils wieder als eine voluminöse braunrothe Fällung ab. Später als dieses wird auch eine geringe Menge von antimonichter Säure ausgeschieden. Wendet man eine Lösung von kohlensaurem Natron an, so ist der Erfolg zwar derselbe; zur vollständigen Lösung des Schwefelantimons ist aber eine gröfsere Menge davon nöthig; auch ist die Menge der sich später ausscheidenden antimonichten Säure etwas bedeutender. Schmelzt man das orangerothe, oder auch das schwarze Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali oder Natron in einem kleinen Porcellantiegel zusammen, so löst sich die geschmolzene Masse beim Kochen mit Wasser auf, aber mit Hinterlassung von Kugeln von metallischem

Antimon; nach dem Erkalten scheidet sich aber braunrothes Schwefelantimon ab. — In Ammoniak ist das Schwefelantimon nur in geringer Menge löslich. — Das Schwefelantimon ist, beim Ausschlufs der Luft geschmolzen, bei erhöhter Temperatur nur sehr wenig flüchtig. Aber mit Chlorammonium gemengt, verflüchtigt es sich beim Erhitzen gänzlich. Auch aus den Verbindungen des Schwefelantimons mit anderen Schwefelmetallen kann durch Erhitzen mit Chlorammonium das Schwefelantimon verflüchtigt werden; meistentheils bleiben dann die mit dem Schwefelantimon verbunden gewesenen Schwefelmetalle als Chlormetalle zurück.

Wird das Schwefelantimon mit Cyankalium geschmolzen, so wird ein grofser Theil des Antimons zu Metallkugeln reducirt, die keine Spur von Schwefel enthalten, und welche nach Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser, welche heifs dunkelbraun, nach dem Erkalten aber fast weifs aussieht, zurückbleiben. Die Lösung enthält aufser überschüssigem Cyankalium noch Rhodankalium und ein Schwefelsalz von Schwefelkalium und dem Schwefelantimon $Sb^2 S^5$, das der Einwirkung des Cyankaliums widersteht. Die ganze Menge des Antimons kann daher durch Cyankalium aus dem Schwefelantimon nicht reducirt werden.

Metallisches Eisen fällt das Antimon aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Metallisches Zink verhält sich ebenso. Befindet sich die Antimonlösung in einem Platingefäfs, und legt man ein Stückchen Zink hinein, so überzieht sich das Platin sogleich auch in gröfserer Entfernung von dem Zink mit einer fest haftenden schwarzen Schicht von Antimon, welches auch in concentrirter heifser Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist. Aus einer Auflösung von Zinnchlorür wird unter denselben Umständen zwar auch metallisches Zinn abgeschieden aber nur in der Nähe des Zinks, das ausgeschiedene Zinn ist ferner nicht schwarz, haftet nicht fest an dem Platin und löst sich in heifser Chlorwasserstoffsäure auf (Fresenius).

Durch Goldchlorid wird aus den Auflösungen des Antimonchlorids und der Salze, in denen die antimonichte Säure Base ist, Gold metallisch mit gelber Farbe ausgeschieden. Die Fällung des Goldes erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, und man erhält vor der Reduction des Goldes einen weifsen Niederschlag von Antimonsäure. Erhitzt man aber das Ganze, so erfolgt die Reduction des Goldes schneller, und vor der Abscheidung der Antimonsäure. Nur wenn man zu den Antimonauflösungen eine ganz aufserordentlich grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, wird die Ausscheidung der Antimonsäure verhindert. — Setzt man eine Auflösung von Goldchlorid zu einer Auflösung von antimonichter Säure in Kalihydrat, so erhält man

einen schwarzen Niederschlag, der sich durch Erhitzen nicht verändert. Die kleinste Menge von antimonichter Säure kann auf diese Weise erkannt werden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in einer Antimonchloridauflösung einen dicken weifsen Niederschlag, in welchem Ammoniak das Silber auflöst, und die antimonichte Säure ungelöst zurückläfst. — Fügt man indessen zu einer Auflösung der antimonichten Säure in Kalihydratlösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so erhält man einen tief schwarzen Niederschlag, der ein Gemenge von antimonichtsaurem Silberoxydul und von Silberoxyd ist; antimonsaures Kali bleibt in der Lösung. Der Niederschlag ist in Ammoniak nicht löslich; doch entzieht dies dem Niederschlage das eingemengte Silberoxyd. — Die Silberoxydauflösung ist eins der empfindlichsten Reagentien auf antimonichte Säure.

Quecksilberchlorid bewirkt in einer Lösung von Antimonchlorid keine Veränderung.

Die Salze, in denen die antimonichte Säure Basis ist, können nicht beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, geglüht werden. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich, indem sich die antimonichte Säure mit mehr oder weniger von der Säure, mit welcher sie verbunden war, abscheidet.

Die in Wasser unlöslichen Antimonverbindungen können meistentheils durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. In dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas die Gegenwart des Antimons am besten erkannt. In der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit findet man dann die Säure, an welche das Antimon gebunden war.

Wenn eine Verbindung von antimonichter Säure mit Chlorammonium gemengt erhitzt wird, so wird das Antimon verflüchtigt, und die Basen bleiben in den meisten Fällen als Chlormetalle zurück.

Wird antimonichte Säure mit Cyankalium geschmolzen, so wird das Antimon vollständig zu Metall reducirt.

Die antimonichte Säure und ihre Verbindungen werden mit Soda gemengt durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle zu Metall reducirt, das, nachdem es geschmolzen ist, lange, ohne dafs es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden dicken weifsen Rauch entwickelt und die Kohle in ziemlicher Entfernung von der Probe mit einem starken weifsen Beschlage von antimonichter Säure bedeckt. Wird dieser Beschlag mit der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er mit einem grünlichblauen Scheine. Hört der Rauch auf, so umgiebt sich die übrig gebliebene Metallkugel mit einem Netze von Krystallen, welche aus antimonichter Säure bestehen. Die reine antimonichte Säure wird auf Kohle in der inneren Flamme auch ohne

Hülfe von Soda zu Metall reducirt. Erhitzt man etwas Antimon in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre, so oxydirt es sich langsam, und setzt einen weifsen Beschlag an das Glas, der aus antimonichter Säure besteht und durch Erhitzen von einer Stelle zur anderen getrieben werden kann, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Von Borax oder Phosphorsalz wird die antimonichte Säure in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase aufgelöst. Geschehen die Versuche auf Kohle, so beschlägt dieselbe mit Antimonrauch. In der inneren Flamme wird das Glas zuerst durch reducirtes Antimon trübe, durch längeres Blasen aber wieder klar.

Die Gegenwart von organischen Substanzen kann auf mannichfaltige Art das Verhalten der Reagentien gegen Antimonauflösungen verändern. Durch mehrere von ihnen kann die Fällung der antimonichten Säure durch Wasser verhindert werden. Dies ist namentlich der Fall, wenn zu der Auflösung der antimonichten Säure oder des Antimonchlorids nicht-flüchtige organische Säuren gesetzt werden. Flüchtige organische Substanzen, wie Alkohol und ätherhaltiger Alkohol, auch Essigsäure, selbst nicht zu verdünnte, wenn man sie zu einer Antimonauflösung setzt, verhindern das Milchichtwerden derselben nicht.

Besonders ist es Weinsteinsäure, welche die Zersetzung einer Antimonauflösung vermittelst Wasser verhindert, und auch das Verhalten der Antimonauflösung gegen fast alle Reagentien verändert. Da nun die antimonichte Säure in Auflösungen sehr häufig mit Weinsteinsäure und Kali verbunden als Brechweinstein bei analytischen Untersuchungen vorkommt, so ist es wichtig, das Verhalten der Auflösung desselben gegen Reagentien zu kennen.

Wird eine Lösung von antimonichter Säure in Chlorwasserstoffsäure, oder trockene antimonichte Säure, oder auch irgend eine Verbindung, die antimonichte Säure enthält und die nicht geglüht worden ist, mit Weinstein versetzt, damit einige Zeit digerirt, und die filtrirte Auflösung abgedampft, so erhält man Krystalle von Brechweinstein, was für die antimonichte Säure charakteristisch ist.

Der Brechweinstein löst sich, ohne milchicht zu werden, vollkommen klar in Wasser auf.

Kalihydrat bringt, in geringer Menge zu der Auflösung gesetzt, sogleich einen weifsen Niederschlag von antimonichter Säure hervor, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels vollständig und leicht auflöslich ist.

Ammoniak trübt, selbst in gröfserer Menge zu der Auflösung gesetzt, dieselbe sogleich nicht; nach einiger Zeit indessen erzeugt sich ein weifser Niederschlag von antimonichter Säure, der in einem Uebermaafse von Ammoniak nicht löslich ist. Hat man das Ganze sehr

lange Zeit stehen lassen, so enthält die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit etwas antimonichte Säure.

Kohlensaures Kali erzeugt nicht sogleich, aber nach einiger Zeit, in der Auflösung des Brechweinsteins eine weifse Fällung von antimonichter Säure, die sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöst. In der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit ist indessen noch viel antimonichte Säure enthalten.

Saures kohlensaures Kali, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak wirken fast eben so.

Cyankalium bewirkt im Anfange nur eine geringe Trübung, die aber nach einiger Zeit bedeutend wird, und im Uebermaafse des Cyankaliums nicht auflöslich ist.

Phosphorsaures Natron bringt auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag hervor.

Oxalsäure bringt nur nach langem Stehen einen geringen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschufs von Oxalsäure nicht löst; die davon getrennte Flüssigkeit enthält indessen noch sehr viel antimonichte Säure aufgelöst.

Kohlensaure Baryterde fällt aus der Brechweinsteinauflösung den Gehalt an antimonichter Säure nicht.

Chlorwasserstoffsäure giebt, in geringer Menge zu einer Auflösung des Brechweinsteins gesetzt, sogleich einen starken Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöslich ist.

Salpetersäure erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, welcher von einem Uebermaafs der Säure endlich aufgelöst wird.

Verdünnte Schwefelsäure bringt ebenfalls eine Fällung in der Brechweinsteinauflösung hervor, die von einem Uebermaafs der Säure nach einiger Zeit aufgelöst wird.

Essigsäure und Weinsteinsäure trüben die Auflösung des Brechweinsteins nicht.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid geben keinen Niederschlag.

Gerbsäure erzeugt sogleich einen voluminösen Niederschlag von weifslich gelber Farbe.

Schwefelammonium bildet eine rothe Fällung von Schwefelantimon, welche sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unter gleichen Bedingungen auflöst, wie der durch dieses Reagens in andern Antimonauflösungen erzeugte Niederschlag (S. 426).

Schwefelwasserstoffwasser bringt in verdünnten Brechweinsteinauflösungen keinen Niederschlag hervor. Die Flüssigkeit färbt sich nur dadurch stark roth. Es entsteht erst ein rother Niederschlag von Schwefelantimon bei einem geringen Zusatze irgend einer Säure,

oder beim Erhitzen, oder auch durch sehr langes Stehen. Ist hingegen die Brechweinsteinauflösung concentrirt, so entsteht sogleich ein rother Niederschlag.

Der Niederschlag von Schwefelantimon, der in Antimonauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, kann durch die Gegenwart von mehreren organischen Substanzen eine andere Farbe erhalten. So wird, wenn eiweifshaltige Flüssigkeiten zu einer Brechweinsteinauflösung gesetzt werden, durch Schwefelwasserstoffwasser eine gelbe Flüssigkeit, und bei einem geringen Zusatz einer Säure ein voluminöser gelber Niederschlag erzeugt, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

In einer Auflösung von Goldchlorid erfolgt durch eine Brechweinsteinauflösung bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Reduction zu metallischem Gold. Durch Erhitzen erfolgt zuerst ein weifsgelblicher Niederschlag, und dann sogleich eine Ausscheidung von Gold.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Auflösung des Brechweinsteins einen weifsen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak löslich; die Auflösung ist zuerst klar, trübt sich aber mit der Zeit, wie eine reine Auflösung von Brechweinstein durch Ammoniak. — Setzt man indessen zu einer Brechweinsteinauflösung Kalihydratlösung im Uebermaafs, so dafs eine vollständige Lösung entsteht, und fügt dann eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so erhält man einen starken schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich ist, dem dadurch aber das zugleich gefällte Silberoxyd entzogen wird (S. 429).

Zink fällt aus der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des Brechweinsteins metallisches Antimon; Eisen löst sich darin auf, ohne Antimon abzuscheiden.

Wenn kleine Mengen der antimonichten Säure in sehr grofsen Mengen von organischen Substanzen enthalten sind, so findet man die Gegenwart des Antimons auf die Weise, wie es weiter unten bei der Antimonsäure gezeigt werden wird.

Antimonsäure. Sb^2O^5.

Die Antimonsäure ist in reinem Zustande gelblich, und zwar dunkler, wenn sie heifs ist, blasser nach dem Erkalten; nur wenn sie Spuren von Salpetersäure enthält, ist sie dunkler gelb. Als Hydrat hat sie eine weifse Farbe. Erhitzt man die Antimonsäure bis zum Glühen, so verliert sie einen Theil des Sauerstoffs, und verwandelt sich in eine nicht schmelzbare Verbindung von antimonichter Säure und Antimonsäure, die erkaltet weifs aussieht. Wenn man daher das Hydrat der Antimonsäure erhitzt, so wird es zuerst gelblich, indem

es Wasser abgiebt, bei stärkerer Hitze aber wieder weifs, indem es Sauerstoff verliert. Wenn man die Antimonsäure in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre glüht, deren offenes Ende in eine feine Spitze ausgezogen ist, so entzündet sich ein glimmender Holzspahn, der an das Ende der Glasröhre gehalten wird, von selbst, und brennt mit lebhafter Flamme fort. — Wird die Antimonsäure mit Chlorammonium gemengt erhitzt, so verflüchtigt sie sich leicht und vollständig.

Nicht nur das Antimonsäurehydrat, sondern selbst die trockene Antimonsäure röthen stark das befeuchtete blaue Lackmuspapier.

Das der Antimonsäure entsprechend zusammengesetzte Chlorid ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark an der Luft raucht, und einen schwachen Stich ins Gelbliche hat. Bei der Destillation giebt sie leicht Chlor ab und verwandelt sich zum Theil in festes Antimonchlorid. Mit etwas Wasser bildet das flüssige Chlorid eine feste krystallinische Masse, durch mehr Wasser wird es in Antimonsäurehydrat, das sich ausscheidet, und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Das Hydrat und die trockene Säure des Antimons sind in Wasser und auch in Alkohol unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel derselben ist Chlorwasserstoffsäure. Doch selbst diese löst beide schwer, leichter beim Erhitzen. Die trockene Antimonsäure wird nicht viel schwerer aufgelöst, als das Hydrat. Aus der Auflösung wird beim Erhitzen kein Chlor entwickelt; sie ist anfangs opalisirend, wird aber durch längeres Stehen und Erhitzen klar. Sie trübt sich, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Wird sie mit einem Male mit vielem Wasser gemischt, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs wenig, setzt aber nach einiger Zeit eben so viel von einem weifsen Niederschlage ab, als wenn sie nach und nach mit Wasser vermischt worden wäre. Beim Kochen wird die verdünnte Lösung schneller getrübt.

In Salpetersäure ist die Antimonsäure und das Hydrat derselben unauflöslich. Auch durch langes Digeriren mit verdünnter oder mit concentrirter Schwefelsäure wird nur sehr wenig von der Antimonsäure aufgelöst. Auch Oxalsäure und saures oxalsaures Kali lösen nicht viel vom Hydrate auf.

Durch längeres Digeriren mit Kalihydrat wird keine sehr bedeutende Menge des Antimonsäurehydrats aufgelöst. Weniger noch wird durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali aufgenommen, und es kann dabei keine Entwicklung von Kohlensäure bemerkt werden. Ammoniak löst nichts davon auf.

Da die Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure auflöslicher, als in den Alkalien ist, so werden in der chlorwasserstoffsauren Auflösung derselben durch Kalihydrat, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron Fällungen hervorgebracht. Durch einen bedeutenden Ueberschufs

der Fällungsmittel, und durch Erhitzen können die Niederschläge, selbst der durch kohlensaures Natron entstandene, wieder aufgelöst werden. Auch durch Ammoniak entsteht in der chlorwasserstoffsauren Auflösung ein starker Niederschlag, der sich durch hinzugesetztes Wasser nicht wieder auflöst. Ist indessen die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden, so aber, dafs sie dadurch noch nicht trübe geworden ist, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag.

Das Hydrat der Antimonsäure und selbst die trockene Säure werden durch längere Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser zwar nicht sogleich, jedoch nach kurzer Zeit nach und nach in Schwefelantimon von orangerother Farbe verwandelt. In der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure oder in jeder anderen Säure, wenn sie in derselben auch nur in geringer Menge enthalten ist, bewirkt Schwefelwasserstoffwasser einen voluminösen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon. Derselbe hat eine fast ganz gleiche Farbe, wie der, welcher durch Schwefelwasserstoff in Auflösungen von antimonichter Säure entsteht (S. 426); jener erzeugt sich nur langsamer, als dieser. Wenn daher nur geringe Mengen von Antimonsäure in einer Auflösung enthalten sind, so wird oft durch Schwefelwasserstoffwasser zuerst kein Niederschlag erzeugt, wohl aber nach einiger Zeit. Es wird die ganze Menge der Antimonsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon gefällt. Dieses Schwefelantimon hält bei einer Temperatur von 100° kein Wasser zurück, wie das, welches der antimonichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist, dem es übrigens im äufseren Ansehen vollkommen gleicht. Es schmilzt beim Ausschlufs der Luft erhitzt zu schwarzem Schwefelantimon ($Sb^2 S^3$), während Schwefel sich verflüchtigt. Durch Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Entweichung von einem Theile des Schwefels in metallisches Antimon verwandelt. Wird das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ mit Cyankalium geschmolzen, so wird nur ein Theil zu metallischem Antimon reducirt, das als geschmolzene Metallkugeln sich abscheidet. Die geschmolzene Masse enthält aufser überschüssigem Cyankalium noch Rhodankalium und ein Schwefelsalz von Schwefelkalium und von Schwefelantimon $Sb^2 S^5$. Mengt man das Schwefelantimon vorher mit Schwefel, so wird aus dem Gemenge gar kein metallisches Antimon beim Schmelzen mit Cyankalium abgeschieden; es bildet sich nur Rhodankalium und ein Schwefelsalz von Schwefelantimon.

Schwefelammonium löst dieses Schwefelantimon leicht auf, leichter als das, welches aus Auflösungen von antimonichter Säure gefällt worden ist. Durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure wird das gelöste Schwefelantimon wiederum gefällt; es hat dann aber gewöhnlich eine blassere Farbe als vorher, und kann oft ganz gelb

erscheinen, wenn zugleich durch die Zersetzung des Schwefelammoniums viel Schwefel gefällt worden ist. Schwefelammonium wirkt weniger auf Antimonsäurehydrat und trockene Antimonsäure, als Schwefelwasserstoffwasser. Nur nach sehr langer Zeit werden sie von dem Reagens aufgelöst. — Das der Antimonsäure entsprechende Schwefelantimon löst sich, wie das der antimonichten Säure entsprechende, beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung auf (S. 427); es bleibt aber — und dies ist charakteristisch für das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ — Schwefel ungelöst, der anfangs etwas röthlich aussehen kann, bei fortgesetztem Erhitzen aber gelblich wird. Die Auflösung enthält Antimonchlorid. Wird das höchste Schwefelantimon mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich leichter darin auf, als das der antimonichten Säure entsprechende Schwefelantimon. Aus der Auflösung setzt sich gewöhnlich nur ein geringer flockiger Niederschlag von antimonsaurem Kali ab. Erhitzt man das Schwefelantimon mit einer Lösung von Natronhydrat, so scheidet sich beim Erkalten schwerlösliches weißes antimonsaures Natron ab. Wird das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine vollständige Lösung, die auch nach dem Erkalten klar bleibt, wenn sie nicht zu concentrirt ist, und wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht erhält man eine bedeutende Ausscheidung von schwerlöslichem antimonsaurem Natron, aber keine Ausscheidung von Schwefelantimon, wenn beim Erkalten der Zutritt der Luft gut abgehalten wird. Durch dieses Verhalten gegen die kohlensauren Alkalien unterscheidet sich das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ wesentlich von $Sb^2 S^3$. Werden die Lösungen des Schwefelantimons in den Lösungen der Hydrate oder der Carbonate der Alkalien mit Säuren, selbst mit sehr schwachen, übersättigt, so wird aus ihnen orangerothes Schwefelantimon gefällt. Selbst die Kohlensäure der Luft kann diese Zersetzung bewirken. Wird das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ mit kohlensaurem Alkali in einem kleinen Porcellantiegel zusammen geschmolzen, so scheidet sich kein metallisches Antimon ab. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser gekocht, so wird sie gelöst, aber beim Erkalten scheidet sich braunrothes Schwefelantimon ab. — In Ammoniak ist das höchste Schwefelantimon in nicht sehr bedeutender Menge löslich. — Wird das Schwefelantimon $Sb^2 S^5$ mit Chlorammonium gemengt erhitzt, so wird es vollständig verflüchtigt. Auch aus den Verbindungen des Schwefelantimons mit anderen Schwefelmetallen kann durch Erhitzen mit Chlorammonium das Schwefelantimon verflüchtigt werden, meistentheils bleiben dann die fremden Metalle als Chlormetalle zurück.

Metallisches Zink fällt aus der Auflösung der Antimonsäure

in Chlorwasserstoffsäure metallisches Antimon als ein schwarzes Pulver.

Die Antimonsäure bildet mit Basen Salze von zwei isomerischen Modificationen, von denen die eine aus der anderen durch Glühen entsteht; die geglühten Salze sind unauflöslicher und schwerer zersetzbar durch Säuren, als die ungeglühten. Beim Glühen mancher antimonsauren Metalloxyde ist dieser Uebergang mit einer Lichterscheinung begleitet (Berzelius).

Die Verbindung der Antimonsäure mit Kali, wie sie durch Schmelzen von Antimon mit salpetersaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten wird, ist in kaltem Wasser schwer löslich, kann aber durch langes Kochen mit Wasser in gröſserer Menge aufgelöst werden. Wenn man sie im Silbertiegel mit Kalihydrat schmelzt, so erhält man ein in kaltem Wasser leicht auflösliches Kalisalz, das auch einfach durch Zusetzen von Kalihydrat zu ersterer Lösung erhalten werden kann. Beide Auflösungen verhalten sich gegen die meisten Reagentien nicht ganz gleich, denn in ersterer ist ein etwas saures antimonsaures Kali gelöst; letztere enthält das neutrale antimonsaure Kali, aber auch noch freies Kalihydrat.

In diesen beiden Auflösungen erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen starken weiſsen Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Uebermaaſse der Säure leicht auflöslich ist.

Salpetersäure giebt darin ebenfalls einen Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der sich in einem Uebermaaſse der Säure erst beim Erwärmen auflöst.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt gleichfalls einen starken Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der durch langes Stehen und beim Erwärmen in Schwefelsäure auflöslich ist.

Ein Strom von Kohlensäuregas bewirkt nach einiger Zeit eine starke Fällung: enthält indessen die Auflösung freies Kali, so dauert es natürlich bei weitem länger, ehe das Gas eine Trübung erzeugt. Durch Stehen an der Luft wird durch den Kohlensäuregehalt derselben ebenfalls eine Trübung bewirkt, aber nicht so leicht, wenn die Lösung freies Kali enthält.

Oxalsäure und saures oxalsaures Kali bewirken keine Fällung; nach längerer Zeit bildet sich ein geringer flockiger Niederschlag.

Die antimonsauren Salze sind in Wasser meistentheils unlöslich oder schwer löslich. Das löslichste von allen ist das Kalisalz. Durch Wasser wird dasselbe zersetzt; es löst sich zuerst Kalihydrat auf, und später enthält die Lösung ein etwas saures antimonsaures Kali, wäh-

rend ein noch saureres antimonsaures Kali ungelöst zurückbleibt. Durch Kochen wird diese Zersetzung noch mehr befördert.

Kalisalze, namentlich schwefelsaures und salpetersaures Kali, bewirken einen geringen flockigen Niederschlag in den Auflösungen, die ein etwas saures antimonsaures Kali enthalten, nicht aber in denen, die mit Kalihydrat versetzt sind.

Natronsalze, namentlich salpetersaures, schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures und borsaures Natron, so wie Chlornatrium geben, wenn sie mit der Lösung des antimonsauren Kalis, welche mit etwas Kalihydrat versetzt ist, vermischt werden, wenn auch nicht sogleich, doch bei längerem Stehen, körnig krystallinische Niederschläge, die zum Theil sich fest an die Wände des Glases ansetzen. Die Antimonsäure wird durch die Auflösungen der Natronsalze gröfstentheils gefällt, so dafs in der nach 24 Stunden abfiltrirten Flüssigkeit nur geringe Mengen davon enthalten sind. Man kann auf diese Weise das Natron vom Kali sehr gut unterscheiden (S. 186). In sehr vielem heifsem Wasser aber kann sich das antimonsaure Natron lösen. — Setzt man zu der Auflösung des antimonsauren Kalis so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst worden ist, so erhält man in dieser Lösung durch die Auflösungen der Natronsalze keine Fällungen von antimonsaurem Natron.

Ammoniak oder Chlorammonium erzeugen in der Auflösung des antimonsauren Kalis, auch wenn diese freies Kali enthält, anfänglich einen geringen Niederschlag, der sich aber durch langes Stehen sehr vermehrt.

Die antimonsauren Salze lösen sich, wenn sie nicht geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn die Base der Salze mit dieser Säure nicht unlösliche Verbindungen bildet. — Fällt man Lösungen von neutralen schwefelsauren Metalloxyden oder von Chlormetallen mit der Lösung des antimonsauren Kalis, die kein freies Kali enthält, oder gar mit einer kochenden Lösung von antimonsaurem Natron, so erhält man, besonders in letzterem Falle, flockige Niederschläge, die sich aber bald absetzen, und die aus einem sauren antimonsauren Metalloxyde bestehen, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden sich nach längerer Zeit kleine Krystalle von neutralen antimonsauren Metalloxyden, die bei längerem Stehen gröfser werden, zum Theil zu Boden fallen und sich mit dem sauren amorphen Salze mengen, zum Theil aber sich an die Wände des Glases absetzen. Sie können von dem sauren Salze durch Abschlämmen getrennt werden.

Chlorbaryum giebt einen starken Niederschlag, der durch eine Auflösung von Chlorammonium fast ganz aufgelöst wird. Aus der Auflösung scheidet sich indessen nach einiger Zeit das Salz wieder

aus. — In einem Ueberschufs von Chlorbaryum ist die antimonsaure Baryterde löslich.

Chlorcalcium giebt ebenfalls einen starken Niederschlag, der in einer Auflösung von Chlorammonium noch auflöslicher ist, als der durch Chlorbaryum entstandene; die Auflösung wird aber nach einiger Zeit trübe.

Schwefelsaure Magnesia bringt, auch nach langem Stehen, keine Fällung hervor. Es erfolgt erst ein Niederschlag durch einen Zusatz von Ammoniak, aber dieser ist leicht und vollständig in einer Auflösung von Chlorammonium löslich. Diese Auflösung bleibt auch nach langem Stehen klar.

Goldchlorid erzeugt in der Auflösung des antimonsauren Kalis, auch wenn dieselbe freies Kali enthält, fast keinen Niederschlag. Erst durch langes Stehen bildet sich eine geringe schwarze Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Auflösung des antimonsauren Kalis einen starken weifsen Niederschlag von antimonsaurem Silberoxyd. Enthält die Auflösung freies Kali, so ist die Fällung durch zugleich ausgeschiedenes Silberoxyd braun. Beide Niederschläge sind in Ammoniak vollständig auflöslich. Durch Salpetersäure wird aus der ammoniakalischen Auflösung Antimonsäurehydrat gefällt. — Enthält die Auflösung aber auch nur die geringste Menge von antimonichter Säure, so ist der durch Silberoxydlösung entstandene Niederschlag in Ammoniak nicht vollständig löslich; es bleibt dann eine schwarze Fällung ungelöst (S. 429).

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblichen Niederschlag von antimonsaurem Quecksilberoxydul. Enthält die Lösung freies Kali, so ist er braun, und wird durch längeres Stehen schwarz.

Durch Quecksilberchlorid wird in der Lösung des antimonsauren Kalis, wenn sie kein freies Kali enthält, kein Niederschlag erzeugt.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt eine bläulich weifse Fällung hervor. Enthält das antimonsaure Kali freies Kali, so ist dieselbe grünblau. Beide sind vollständig in Ammoniak löslich.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in der Auflösung des antimonsauren Kalis, wenn sie kein freies Kali enthält, zwar nicht sogleich, doch nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon hervor. Enthält aber die Auflösung freies Kali, so entsteht keine Fällung, und nur durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure wird Schwefelantimon gefällt.

Beim Glühen werden die antimonsauren Alkalien durch den Einflufs des Krystallwassers etwas zersetzt; es bildet sich saures antimonsaures Alkali und Alkalihydrat, welches letztere beim Glühen in einer

Atmosphäre von Kohlensäuregas oder mit kohlensaurem Ammoniak das Wasser vollständig verliert, indem es in kohlensaures Alkali verwandelt wird. Die antimonsaure Baryterde zeigt sich in etwas in dieser Hinsicht den antimonsauren Alkalien ähnlich.

Werden die antimonsauren Alkalien mit Chlorammonium gemengt erhitzt, so wird die Antimonsäure vollständig verflüchtigt, und das Alkali bleibt als Chlormetall zurück. Werden andere antimonsaure Salze auf ähnliche Weise behandelt, so ist die Zersetzung keine vollständige.

Werden die antimonsauren Salze, namentlich die antimonsauren Alkalien und alkalischen Erden, mit Cyankalium geschmolzen, so wird das Antimon vollständig zu Metall reducirt, das nach dem Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser fast ganz als eine Kugel zurückbleibt; nur sehr wenig scheidet sich als pulverförmiges Antimon ab. Hat man die geschmolzene Masse in verdünntem Alkohol aufgelöst, und möglichst kurze Zeit mit dem reducirten Antimon in Berührung gelassen, so enthält die Lösung kein Antimon. Spuren davon finden sich darin, wenn sie lange damit in Berührung gewesen; noch mehr aber, wenn man nur Wasser zur Lösung angewandt und diese lange auf das Antimon hat wirken lassen. — Schmelzt man antimonsaure Verbindungen in einem Strome von Wasserstoffgas, so verflüchtigt sich eine höchst geringe Menge des Antimons als Antimonwasserstoffgas.

Die antimonsauren Salze enthalten Krystallwasser. In sehr vielen krystallisirten neutralen antimonsauren Salzen, die eine gleiche Krystallform haben, beträgt dasselbe 12 Atome. Erhitzt man sie bis zu 100°, so verlieren sie 8 Atome Wasser, bei 200° 10 Atome und bei 300° 11 Atome. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so verlieren sie auch das letzte Atom des Wassers, zeigen dann aber eine merkwürdige Lichterscheinung. Dieselbe zeigt sich besonders stark bei den antimonsauren Salzen des Zinnoxyds, des Kupferoxyds, des Nickeloxyds und des Kobaltoxyds; diese Lichterscheinung beim Glühen zeigt sich auch bei den sauren Salzen dieser Oxyde. Nach dem Glühen sind diese antimonsauren Salze durch starke Säuren fast gar nicht mehr zersetzbar.

Durch die Flamme des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, verliert die Antimonsäure unter starkem Leuchten Sauerstoff und verwandelt sich in eine Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonsäure. Diese schmilzt aber nicht und verflüchtigt sich auch nicht, wie die reine antimonichte Säure. Durch die innere Flamme wird diese Verbindung nicht ohne Zusatz von Soda reducirt, aber sie vermindert sich, während die Kohle mit einem weifsen Rauche beschlagen wird. Mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet, wird sie nach dem Durchglühen

schmutzig dunkelgrün. Zu den Flüssen verhält sich die Antimonsäure wie die antimonichte Säure (S. 430).

Die Antimonsäure kann also wie die antimonichte Säure in ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas am besten erkannt und von anderen Metalloxyden unterschieden werden. Von der antimonichten Säure läfst sich die Antimonsäure in sauren, namentlich in chlorwasserstoffsauren Auflösungen durch Goldchlorid unterscheiden, aus welchem durch letztere kein Gold reducirt wird; in alkalischen Auflösungen, namentlich in der in Kalihydratlösung, hingegen kann man die beiden Säuren des Antimons durch salpetersaures Silberoxyd vortrefflich unterscheiden.

Durch die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen wird das Verhalten der Antimonsäure gegen Reagentien wesentlich verändert. Besonders bei Gegenwart von Weinsteinsäure wird die Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Wasser und durch Lösungen von Kalihydrat oder von kohlensauren Alkalien nicht gefällt. Die Bildung von Schwefelantimon vermittelst Schwefelwasserstoff wird dadurch nicht gehindert.

Wird zu einer sehr geringen Menge von metallischem Antimon, z. B. zu einem Antimonspiegel, wie man ihn in einer kleinen Glasröhre durch Zersetzung des Antimonwasserstoffgases erhält, eine sehr geringe Menge von chlorsaurem Kali und einige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so löst sich das Antimon leicht entweder durch längeres Stehen, oder durch höchst gelindes Erhitzen ganz auf. Setzt man zu dieser Auflösung, die das Antimon als Antimonsäure enthält, etwas Weinsteinsäure, und darauf Ammoniak im Ueberschufs, so bleibt die Auflösung nicht nur vollständig klar, auch wenn sie lange steht, sondern trübt sich auch nicht im Mindesten, wenn man eine klare Auflösung eines Magnesiasalzes, welches mit einer Auflösung von Chlorammonium und mit freiem Ammoniak versetzt worden ist, hinzufügt. Es ist dies für die Unterscheidung der Antimonsäure von ähnlichen Säuren, namentlich von der Arseniksäure, charakteristisch. Man mufs den Versuch aber mit Vorsicht anstellen. Es ist nöthig, dafs man nach dem Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak die Auflösung längere Zeit stehen läfst, ehe man die Magnesialösung hinzufügt. Bisweilen, wenn nicht eine hinreichende Menge von weinsteinsaurem Ammoniak und von Chlorammonium vorhanden ist, bildet sich ein geringer flockiger Niederschlag von Antimonsäure, der verschwindet, wenn man Chlorammoniumauflösung hinzufügt. Es ist dies z. B. der Fall, wenn man eine Auflösung von antimonsaurem Kali, die viel freies Kali enthält, auf die angeführte Weise behandelt. Es ist ferner nothwendig, dafs die Flüssigkeit, wenn die Magnesialösung hinzugesetzt wird, nicht heifs sei, auch darf sie nicht nach einem Zu-

satz derselben erhitzt werden, weil die Auflösung eines Magnesiasalzes, die freies Ammoniak enthält, durch Erhitzen getrübt wird und einen bedeutenden Niederschlag absondern kann, wenn nicht die Menge der vorhandenen ammoniakalischen Salze sehr grofs ist.

Wenn eine sehr geringe Menge von irgend einer Antimonverbindung mit grofsen Mengen von organischen Substanzen, z. B. mit festen, breiartigen oder auch flüssigen Speisen gemengt ist, so verfährt man, wenn man die Gegenwart des Antimons darin finden will, am besten auf folgende Weise: Ist die organische Substanz fest, so wird sie fein zerschnitten, ist sie flüssig, so kann sie durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme zu einem geringeren Volumen gebracht werden. Man setzt darauf ungefähr so viel concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, als die organische Substanz beträgt, fügt auch noch, wenn nöthig, so viel Wasser hinzu, dafs das Ganze einen dünnen Brei bildet, und erwärmt gelinde. Man setzt darauf in Pausen und unter Umrühren kleine Mengen von chlorsaurem Kali zu der erwärmten Flüssigkeit, bis diese hellgelb geworden ist, und erwärmt noch so lange, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, verdünnt dann mit Wasser und läfst das Ganze vollständig erkalten. Da durch zu starkes und zu lange dauerndes Erwärmen etwas Antimon als Antimonchlorid sich verflüchtigen könnte, so wird die Operation am besten in einem geräumigen Kolben bewerkstelligt, den man nur gelinde erhitzt und durch einen Trichter bedeckt. Gewöhnlich scheidet sich dadurch mehr oder weniger flüssiges oder weiches Fett aus. Man filtrirt, und kann entweder durch die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas leiten, wodurch sich orangerothes Schwefelantimon sogleich oder nach einiger Zeit absondern wird, oder man benutzt die Auflösung zur Bildung von Antimonwasserstoffgas, um aus diesem durch Erhitzen einen Spiegel von metallischem Antimon zu erhalten. Man verfährt hierbei auf eine ganz ähnliche Weise wie bei der Entdeckung kleiner Mengen von Arsenik in grofsen Mengen von organischen Substanzen; es wird dieselbe ausführlich weiter unten beim Arsenik beschrieben werden.

Eine Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonsäure ($Sb^2O^3 + Sb^2O^5$) entsteht, wenn Antimonsäure so lange geglüht wird, bis sie nach dem Erkalten ganz weifs erscheint. Heifs hat diese Verbindung einen kleinen Stich ins Gelbliche. Sie erzeugt sich auch, wenn antimonichte Säure beim vollständigen Zutritt der Luft erst schwach und darauf stark erhitzt wird. Weder in verschlossenen, noch in offenen Gefäfsen kann durch Glühen die antimonichte Säure aus dieser Verbindung verflüchtigt werden. Sie schmilzt nicht und verändert sich durch Glühen nicht.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich. Dessen ungeachtet röthet sie das blaue Lackmuspapier, wenn man sie auf dasselbe legt

und befeuchtet. Diese Röthung ist indessen bei weitem schwächer, und erfolgt auch erst nach längerer Berührung als die, welche durch Antimonsäurehydrat und auch durch die trockene Antimonsäure unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird.

Schmelzt man die Verbindung im Silbertiegel mit Kalihydrat, so löst sich nach dem Erkalten die geschmolzene Masse vollständig in Wasser auf. Hat das Schmelzen nur kurze Zeit gedauert, so giebt die alkalische Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak nicht auflöslich ist; nur das zugleich gefällte Silberoxyd und antimonsaure Silberoxyd wird aufgelöst. Uebersättigt man die alkalische Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, und versetzt sie darauf mit Goldchlorid, so wird durch Erhitzen nach längerer Zeit Gold aus derselben reducirt. — Ist aber das Schmelzen mit Kalihydrat sehr lange beim Zutritt der Luft fortgesetzt worden, so kann dadurch alle antimonichte Säure zu Antimonsäure oxydirt worden sein, und in der Auflösung der geschmolzenen Masse entsteht dann durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein schwarzer oder brauner Niederschlag, der in Ammoniak ganz auflöslich ist, und es wird in ihr nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und nach Zusatz von Goldchlorid kein Gold metallisch ausgeschieden.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Verbindung, selbst beim Erhitzen, wenig angegriffen, bei weitem weniger als die Antimonsäure. Die Auflösung kann durch Vermischung mit Wasser getrübt werden, und giebt mit Schwefelwasserstoffwasser einen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon. — Auch andere Säuren lösen nur wenig von der Verbindung auf. Wird dieselbe mit Weinstein längere Zeit digerirt, so erhält man keine Krystalle von Brechweinstein.

XLI. Titan. Ti.

Das Titan ist, wenn es aus dem Kaliumtitanfluorid vermittelst Kaliums oder Natriums dargestellt wird, ein schwarz graues, nicht krystallinisches Pulver, dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen sehr ähnlich, und nimmt auch durch Druck keine Kupferfarbe an. Beim Zutritt der Luft verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung zu Titansäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter lebhafter Wasserstoffgas-Entwicklung zu Titanchlorür aufgelöst; die farblose Lösung läfst vermittelst Ammoniak schwarzes Oxydulhydrat fallen. Das Titan hat eine so grofse Verwandtschaft zum Stickstoff, dafs, wenn bei seiner Bereitung nicht sorgfältig die atmosphärische Luft abgeschlossen wird, es stets kupferfarbene Blättchen von Stickstofftitan enthält (Wöhler und Déville). Man erhält das letztere rein, wenn die Verbindung von Titanchlorid mit Ammoniak erhitzt wird.

Dieses Stickstofftitan wird leicht durch Glühen an der Luft, so wie durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydirt und in Titansäure verwandelt. — Eine Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür, die früher für metallisches Titan gehalten wurde, findet sich bisweilen in den Eisenschlacken und Eisensauen in kleinen Würfeln krystallisirt. Diese Krystalle sind von kupferrother Farbe, sehr hart, spröde, fast unschmelzbar, aber nicht vollkommen feuerbeständig; sie verflüchtigen sich bei einer Temperatur, die noch über dem Schmelzpunkt des Platins liegt. Beim Glühen an der Luft oxydiren sie sich nur an der äufsersten Oberfläche. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und von Königswasser werden sie nicht angegriffen; wenn sie aber mit salpetersaurem Alkali bei einer starken Hitze geschmolzen werden, so oxydiren sie sich, vorzüglich wenn noch etwas Borax oder kohlensaures Natron hinzugefügt worden ist. Schmelzt man aber das Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali. Glüht man es in einem Strome von Wassergas, so zersetzt es sich unter Bildung von Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure in Titansäure, welche krystallinisch ist und die Form des Anatas hat. Mit den Oxyden des Kupfers, des Bleis und des Quecksilbers gemengt, verbrennt das Gemenge unter einer starken Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalloxyde. Erhitzt man die Verbindung in trockenem Chlorgas, so bildet sich flüssiges Titanchlorid, und zugleich kleine schwefelgelbe Krystalle von einer Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid (Wöhler).

Titansesquioxyd. Ti^2O^3.

Das Titansesquioxyd, aus der Titansäure durch Wasserstoffgas bei hoher Temperatur erhalten, ist schwarz, und oxydirt sich äufserst schwer und unvollkommen zu weifser Titansäure durch Glühen beim Zutritt der Luft. Es wird von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure nicht angegriffen, aber Schwefelsäure löst es, obgleich schwierig, zu einer violetten Flüssigkeit auf.

Das Titansesquichlorid bildet dunkelviolette Schuppen von starkem Glanze. An der Luft erhitzt stöfst es Dämpfe von Titanchlorid aus, und verwandelt sich in Titansäure. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es, nur langsamer, eine ähnliche Veränderung, nur stöfst es, wenn es rein ist, nicht Dämpfe von Chlorid aus. Es ist flüchtig, aber weit weniger, als das Chlorid. In Wasser ist es unter Erhitzung löslich. Die Auflösung ist von roth violetter Farbe; an der Luft entfärbt sie sich nach und nach unter Absetzung von Titansäure.

In der violetten Auflösung der Titansesquioxydsalze und des Sesquichlorids geben die Lösungen von Kalihydrat und Ammo-

niak dunkelbraune Niederschläge von Titansesquioxydhydrat, welche nach und nach unter Wasserstoffgas-Entwicklung schwarz, blau und endlich weifs werden, und dann aus Titansäure bestehen. Die kohlensauren Alkalien wirken ähnlich; es entwickelt sich dabei zuerst Kohlensäure und später Wasserstoffgas. Auch kohlensaure Kalkerde fällt das Titansesquioxyd aus seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in diesen Auflösungen keine Veränderung; Schwefelammonium fällt aus ihnen braunes Titansesquioxydhydrat, das unter Wasserstoffgasentwicklung sich nach und nach in weifse Titansäure verwandelt.

Die Auflösungen des Titansesquioxyds reduciren die Auflösungen des Goldchlorids, die Salze des Silberoxyds und die Oxyde des Quecksilbers zu Metallen; in den Auflösungen der Kupferoxydsalze wird durch Titansesquichlorid weifses Kupferchlorür, und in den Eisenoxydsalzauflösungen wird Eisenoxydul gebildet (Ebelmen).

Schmelzt man in einem Platintiegel Titansesquioxyd mit saurem schwefelsaurem Kali, so löst es sich beim Schmelzen auf, aber oxydirt sich dabei zu Titansäure. Schmelzt man indessen auf gleiche Weise das Titansesquioxyd mit Phosphorsalz, so erhält man eine violette Glasmasse. Setzt man zu dem Titansesquioxyd Eisenoxyd, so wird die Glasmasse braun gefärbt. Eine gleiche Farbe bekommt das geschmolzene Phosphorzalz, wenn man in demselben durch Schmelzen im Platintiegel die in der Natur vorkommende Verbindung von Titansäure und Eisenoxydul (Titaneisen) in fein gepulvertem Zustande auflöst.

Titansäure. TiO^2.

Wenn die Titansäure aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure durch Kochen gefällt worden ist, so bildet sie nach dem Trocknen an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme ein weifses Pulver, das auch durch Glühen, wobei sich keine Lichterscheinung zeigt, seine pulverförmige Beschaffenheit nicht verliert. Durch starkes und anhaltendes Glühen verändert sich die Farbe fast gar nicht; sie erhält höchstens einen kleinen Stich ins Citronengelbe. Wird diese Titansäure durch Glühen stärker gelb oder bräunlich, so kann sie etwas Eisenoxyd enthalten. Trocknet man indessen die durch Kochen gefällte Titansäure bei stärkerer Hitze, so überzieht sie sich oft mit einer bräunlichen glänzenden Rinde. Beim Glühen wird diese Rinde weifs, aber die Oberfläche bleibt glänzend, während die übrige Säure pulverförmig ist. — Hat man aber die Titansäure aus ihrer Auflösung durch ein Alkali als Hydrat gefällt, so bildet sie zusammenhängende Klumpen von weifser Farbe; werden diese geglüht,

so zeigen sie beim Glühen eine Lichterscheinung, bekommen einen starken Glanz und eine bräunliche Farbe. Die Lichterscheinung ist um so schwächer, je mehr die gefällte Säure mit heifsem Wasser ausgewaschen worden ist; sie ist am lebhaftesten, wenn die Säure nur mit kaltem Wasser behandelt und ohne Anwendung von Wärme getrocknet worden ist.

Während des Erhitzens ist die Titansäure, sie mag aus ihren Auflösungen durch Kochen oder durch ein Alkali gefällt worden sein, citronengelb; nach dem Erkalten indessen nimmt sie dieselbe Farbe wieder an, die sie vor dem Erhitzen hatte.

Die Titansäure ist nicht schmelzbar; bei einer sehr bedeutenden Hitze sintert sie etwas zusammen.

Die Titansäure ist, je nachdem sie kürzere oder längere Zeit geglüht worden ist, von verschiedener Dichtigkeit. Ist sie aus ihren Lösungen durch Ammoniak oder aus der Lösung in Schwefelsäure durch Kochen gefällt und dann schwach geglüht worden, so hat sie das specifische Gewicht von 3,89 bis 3,95. Durch längeres und stärkeres Glühen steigt dasselbe bis zu 4,13 und endlich bis zu 4,25, welches die gröfste Dichtigkeit zu sein scheint, welche die Titansäure anzunehmen im Stande ist. Von diesen drei verschiedenen Dichtigkeiten findet sich die Titansäure in der Natur als Anatas, Brookit und Rutil. Wird Titanfluorid bei höherer Temperatur durch Wasserdampf zersetzt, so erhält man die Titansäure in Krystallen, deren Form und specifisches Gewicht ebenfalls nach der Temperatur, bei welcher sie dargestellt werden, verschieden sind. Bei schwacher Rothglühhitze erhält man Anatas, bei stärkerer Brookit und in sehr hoher Temperatur Rutil (Hautefeuille).

Das der Titansäure entsprechend zusammengesetzte Chlorid ist eine sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit, die bei Berührung mit der Luft stark raucht, und dem Zinnchlorid ähnlich ist. Sie löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf, die Auflösung ist opalisirend. Läfst man hingegen das Titanchlorid so allmälig sich vom Wasser auflösen, dafs jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Diese beiden Auflösungen zeigen ähnliche Verschiedenheiten, wie die Auflösung des Zinnchlorids in Wasser und die des *b* Zinnoxyds (der Metazinnsäure) in Chlorwasserstoffsäure (Weber). Die klare Auflösung des Titanchlorids, welche man am sichersten bereitet, indem man ein offenes Gläschen mit Titanchlorid in ein verschliefsbares etwas Wasser enthaltendes Glas stellt und einige Zeit stehen läfst, wird weder von Schwefelsäure noch von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure getrübt; sie wird aber durch Phosphorsäure,

Arseniksäure, Jodsäure sogleich, und nach längerer Zeit auch durch saures chromsaures Kali niedergeschlagen.

Wird aber diese verdünnte Titanchloridlösung nur einige Augenblicke gekocht, wodurch sie etwas opalisirend wird, ohne dafs sich Titansäure ausscheidet, oder hat bei der Auflösung des Titanchlorids in Wasser eine starke Erwärmung stattgefunden, so zeigt die Lösung ein anderes Verhalten. Chlorwasserstoffsäure erzeugt einen weifsen Niederschlag, der sich auch in einem grofsen Ueberschufs der Säure nicht auflöst. Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verhalten sich ähnlich, nur kann der durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag durch eine gröfsere Menge dieser Säuren wieder aufgelöst werden. Saures chromsaures Kali fällt sofort einen orangegelben Niederschlag, und auch Essigsäure und Weinsteinsäure bewirken eine Fällung. Phosphorsäure, Arseniksäure, Jodsäure, welche auch die nicht erhitzte Lösung fällen, bringen ebenfalls Niederschläge hervor.

Diese Veränderung der Lösung der Titansäure durch Kochen erfolgt aber nur, wenn die Lösung mäfsig verdünnt ist, und wenn sie nicht mehr Chlorwasserstoffsäure enthält, als bei der Zersetzung des Chlorids sich bildet. Vielleicht kann durch anhaltendes Kochen auch bei Gegenwart von mehr Säure die Umwandlung bewirkt werden.

Das durch Alkalien aus einer sauren Auflösung gefällte Hydrat der Titansäure ist sowohl in feuchtem Zustande, als auch nach dem Trocknen in Wasser und Alkohol unlöslich, aber in Säuren löst es sich vollständig auf, namentlich in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es durchaus nothwendig, dafs die Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüfst, und dafs auch beim Trocknen derselben keine höhere Temperatur angewandt wird; sie mufs deshalb über Schwefelsäure getrocknet werden. Hat man diese Vorsichtsmaafsregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung in Säuren nicht vollständig klar, und erscheint beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger opalisirend.

Die durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure ist in Säuren fast, doch nicht ganz unlöslich; die geglühte Titansäure hingegen ist in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure ganz unauflöslich, selbst bei langem Erhitzen. Beide Arten der Titansäure aber können vollständig aufgelöst werden, wenn man sie längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure fortgeraucht ist; wenn man nach dem Erkalten den entstandenen dicken Syrup mit kaltem Wasser so

verdünnt, dafs man dabei jede Erwärmung möglichst vermeidet, so erhält man eine klare Auflösung.

Die in Säuren unlöslichen Modificationen der Titansäure können auch dadurch wieder löslich gemacht werden, dafs man sie mit einer grofsen Menge von saurem schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak längere Zeit schmelzt. Die Titansäure löst sich nach längerem Schmelzen im Salze vollständig auf; die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten in kaltem Wasser vollständig löslich, wenn beim Schmelzen sich alle Titansäure aufgelöst hatte; es gehört jedoch eine sehr bedeutende Menge von Wasser und eine längere Berührung zur vollständigen Lösung.

Die Lösung der Titansäure in Säuren wird bei gewöhnlicher Temperatur auch durch Zusatz von vielem Wasser nicht getrübt. Wird sie indessen gekocht, so findet eine Ausscheidung von Titansäure statt. Aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung der Titansäure kann aber, auch wenn sie sehr verdünnt ist, die ganze Menge der aufgelösten Titansäure durch Kochen nicht gefällt werden. Je mehr Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung vorhanden war, und je weniger verdünnt sie gewesen ist, um so geringer ist die Menge der gefällten Titansäure. Beim Filtriren der heifsen oder der erkalteten Flüssigkeit geht dieselbe anfangs vollkommen klar durchs Filtrum; will man aber die auf dem Filtrum gesammelte Titansäure mit reinem Wasser auswaschen, so geht dies milchicht durchs dickste Papier, und nimmt Titansäure mechanisch mit sich fort, so dafs man endlich fast nichts auf dem Filtrum behält. Man kann dies verhindern, wenn man dem Waschwasser eine Säure oder ein Salz zusetzt. Im letzteren Falle aber, namentlich wenn man eine Auflösung von Chlorammonium zum Auswaschen anwendet, läuft dieselbe ganz aufserordentlich langsam durchs Filtrum.

Aus einer etwas concentrirten Auflösung von Titansäure in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure kann sich jedoch auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit der gröfste Theil der gelösten Titansäure ausscheiden.

Wenn die Titansäure in concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Kali aufgelöst, und nachher der Syrup oder die geschmolzene Masse mit vielem Wasser behandelt worden war, so kann aus diesen Auflösungen die Titansäure vollständig durch Kochen gefällt werden. Es gehört jedoch oft ein anhaltendes Kochen dazu; je weniger aber freie Schwefelsäure vorhanden, und je mehr die Auflösung verdünnt war, um desto schneller geschieht es. Eine solche aus den schwefelsauren Lösungen gefällte Titansäure läfst sich mit reinem Wasser, auch mit heifsem, vollständig auswaschen, ohne dabei milchicht durchs Filtrum zu gehen.

Wenn man eine Auflösung von Titansäure in einer Platinschale längere Zeit kocht, so läuft das Platin, besonders an der erhitzten Stelle, bunt an, auch wenn die Lösung so viel Säure enthält, dafs durch Kochen keine Titansäure ausgeschieden wird. Hierdurch unterscheidet sich die Titansäure von der Tantalsäure, den Säuren des Niobs, der Zirkonsäure etc.

Die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure wird durch eine Auflösung von Kalihydrat fast vollständig als ein sehr voluminöser Niederschlag gefällt, und auch in einem Uebermaafs des hinzugesetzten Fällungsmittels lösen sich nur sehr unbedeutende Spuren des Titansäurehydrats auf, selbst wenn man das Ganze erhitzt. Schmelzt man hingegen Titansäure mit festem Kalihydrat, und behandelt nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so ist in der Auflösung Titansäure, aber nicht in grofser Menge, enthalten.

Durch Ammoniak wird aus den sauren Auflösungen der Titansäure dieselbe vollständig als Hydrat von sehr voluminöser Beschaffenheit gefällt. Ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst keine Titansäure auf. Die Gegenwart auch von einer grofsen Menge von ammoniakalischen Salzen ist ohne Einflufs auf die Fällung der Titansäure. — Ist aus der stark verdünnten chlorwasserstoffsauren Lösung die Titansäure durch Kochen gefällt worden, so fällt nach Uebersättigung mit Ammoniak der Theil der Titansäure, welcher durch Kochen sich nicht abgeschieden hat.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak, so wie auch saure kohlensaure Alkalien fällen die Titansäure fast ganz vollständig als einen voluminösen Niederschlag.

Alle diese Niederschläge von Titansäurehydrat sind, wenn sie nicht aus heifsen Auflösungen gefällt, oder mit heifsem Wasser ausgewaschen worden sind, in Chlorwasserstoffsäure und in vielen andern Säuren löslich, nicht aber in einer wässerigen Auflösung der schwefelichten Säure.

Cyankalium bringt einen starken Niederschlag hervor, der im Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Kohlensaure Baryterde fällt bei gewöhnlicher Temperatur die Titansäure vollständig aus ihrer Lösung.

Wenn die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure nicht zu viel von letzterer Säure enthält, oder wenn man einen grofsen Ueberschufs derselben durch ein Alkali so abgestumpft hat, dafs die Auflösung nur noch wenig sauer ist, so entstehen in derselben weifse voluminöse Niederschläge, wenn Arseniksäure, Phosphorsäure, besonders aber Oxalsäure, hinzugesetzt werden. Letztere kann die Titansäure fast ganz vollständig fällen, wenn die Auflösung möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure enthält.

Es bestehen diese Niederschläge aus Titansäure, verbunden mit der zur Fällung angewandten Säure. Sie werden durch ein Uebermaafs der hinzugefügten Säure, so wie auch durch freie Chlorwasserstoffsäure vollständig wieder gelöst, jedoch gebraucht der Niederschlag der oxalsauren Titansäure eine nicht ganz unbedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, um aufgelöst zu werden.

In einer schwefelsauren Lösung der Titansäure entsteht durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag, der aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. In einer chlorwasserstoffsauren Lösung der Titansäure entsteht daher keine Fällung durch Cyanwasserstoffsäure.

Die Titansäure erwärmt sich, wenn sie mit Fluorwasserstoffsäure übergossen wird, und löst sich, selbst wenn sie vorher geglüht worden, mit Hülfe von Wärme auf. Wird die Lösung bis zu einem Syrup abgedampft, so löst sich, wenn der Ueberschufs von Fluorwasserstoffsäure sich verflüchtigt hat, derselbe nicht mehr vollständig in Wasser auf. — Hat man Titansäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse in kaltem Wasser gelöst, und zu der Lösung Fluorwasserstoffsäure hinzugefügt, so erhält man durch Abdampfen bei sehr gelinder Hitze eine grofse Menge von perlmutterglänzenden Krystallen von Kaliumtitanfluorid. Die Lösung des Salzes in Wasser wird anfangs nicht getrübt, wenn ein Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt wird, erst nach längerer Zeit wird die Titansäure gefällt. Enthält die Lösung Eisenoxyd, so wird dies dann sogleich durch Ammoniak gefällt, während die Titansäure noch aufgelöst bleibt. — Wird das Salz im Platinlöffelchen geschmolzen, so färbt es sich blau.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den sauren Auflösungen der Titansäure eine schmutzig dunkelbraune Fällung.

Kaliumeisencyanid giebt einen weifsgrünlichen Niederschlag.

Gerbsäure erzeugt in den sauren Auflösungen der Titansäure einen Niederschlag, der anfangs etwas bräunlich erscheint, nach kurzer Zeit aber blafs orangeroth wird. Wird Titansäure, die durch Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, mit Gerbsäure übergossen, so färbt sie sich orangeroth. In Chlorwasserstoffsäure ist die gerbsaure Titansäure nicht löslich.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in den sauren Auflösungen der Titansäure keinen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bewirkt, im Uebermaafs zu den möglichst gesättigten Auflösungen der Titansäure gesetzt, einen weifsen voluminösen Niederschlag von Titansäurehydrat. Enthält indessen die Auflösung die geringste Spur von Eisen, so ist die Fällung grau oder sogar schwarz.

Bringt man metallisches Zink in eine saure Auflösung der Titansäure, so färbt sich nach einiger Zeit die Auflösung blau, und bleibt anfangs klar, während durch die freie Säure, in welcher die Titansäure aufgelöst war, Wasserstoffgas entwickelt wird. Nach längerer Zeit setzt sich ein blauer Niederschlag ab, der nach und nach weifs wird. Nimmt man das metallische Zink aus der blauen Flüssigkeit, wenn dieselbe noch klar ist, heraus, und übersättigt sie mit einer Auflösung von Kalihydrat oder mit Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag von Titansesquioxydhydrat. Derselbe verwandelt sich nach und nach durch Wasserzersetzung und unter Wasserstoffgasentwicklung in weifse Titansäure. Wenn die Titansäure durch Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, und man legt ein Stück Zink in den Niederschlag, so wird derselbe blau gefärbt; die Färbung geht vom Zink aus. Enthält eine Auflösung nur eine geringe Menge von Titansäure, so wird sie durch Zink nicht blau gefärbt, eben so auch nicht, wenn zu wenig freie Säure vorhanden ist. — Aehnlich dem Zink verhalten sich metallisches Eisen, Kupfer und Zinn.

Die Verbindungen der Titansäure mit Säuren, wenn sie auch in Wasser nicht löslich sind, röthen alle stark das befeuchtete Lackmuspapier. Die Lösungen der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure färben das Curcumapapier caffeebraun, was besonders nach dem Trocknen wahrzunehmen ist.

Die Verbindungen der Titansäure mit Basen können, so weit wir sie kennen, in fein geschlämmtem Zustande in concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch längere Digestion aufgelöst werden, wenn die Base ein auflösliches Chlorid bilden kann. Durch Erwärmen wird das Auflösen beschleunigt, doch darf nur eine sehr mäfsige Hitze angewandt werden, weil durch starkes Erhitzen die aufgelöste Titansäure gefällt werden kann, und dann fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure wird.

Wird Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron geschmolzen, so wird Kohlensäure ausgetrieben., und es bildet sich ein neutrales titansaures Alkali mit überschüssigem kohlensaurem Alkali gemengt, welche aber nach dem Erkalten zwei getrennte Schichten bilden. Behandelt man die geschmolzenen Massen mit Wasser, so bleibt ein saures titansaures Alkali ungelöst, während sich freies Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali, aber nichts vom titansauren Alkali auflöst. So lange die Flüssigkeit noch alkalisch ist, geht sie klar durchs Filtrum; wenn man aber das saure titansaure Alkali auswaschen will, so geht es etwas milchicht durchs Papier. Man kann dies jedoch vermeiden, wenn man die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit vielem Wasser verdünnt, und sich absetzen läfst. Die sauren titansauren Alkalien, die auf diese Weise entstehen, sind in Chlorwasser-

stoffsäure auflöslich, selbst nach dem Trocknen; sie sind nur dann darin nicht vollständig löslich, wenn das Schmelzen der Titansäure mit dem kohlensauren Alkali bei zu schwacher Hitze erfolgt ist, und nicht hinreichende Zeit gewährt hat. Werden diese sauren titansauren Alkalien aber geglüht, so verlieren sie ihre Auflöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure. Man kann in den Auflösungen die Gegenwart der Alkalien finden, wenn man aus der sauren Auflösung die Titansäure durch Ammoniak fällt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft, wodurch man das Alkali als Chlorid erhält. In den trockenen titansauren Alkalien findet man das Alkali noch leichter, wenn man dieselben mit Chlorammonium mengt, das Gemenge bis zur Verflüchtigung desselben glüht, und die ganze Operation noch einmal wiederholt. Wenn man die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Titansäure ungelöst, und es löst sich das alkalische Chlormetall auf. Die Titansäure selbst wird, wenn sie mit Chlorammonium gemengt erhitzt wird, nicht verändert. Nach Verflüchtigung des ammoniakalischen Salzes hat sie nicht an Gewicht abgenommen.

In vielen titansauren Verbindungen kann man bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege die Gegenwart der Titansäure, so wie auch manchmal die Gegenwart der mit ihr verbundenen Basen leicht übersehen. Dies ist besonders der Fall, wenn sie mit solchen Basen verbunden ist, die aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ebenfalls wie sie selbst durch Alkalien gefällt werden. Sind diese Basen von der Art, dafs sie aus ihrer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können, so trennt man sie am besten durch dieses Mittel von der Titansäure; in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man dann leicht die Gegenwart der Titansäure. Sind die Basen hingegen von der Art, dafs sie nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie z. B. das Eisenoxydul, mit welchem die Titansäure sehr häufig in der Natur vorkommt, so geht es zwar häufig an, dafs man bei qualitativen Analysen die Titansäure aus der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure durch Kochen fällt und sie dann weiter untersucht; wenn aber nur kleine Mengen von Titansäure in der Verbindung enthalten sind, so werden sie durch Kochen nicht mehr aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung, sondern nur aus der schwefelsauren niedergeschlagen. Man mufs dann zu der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure Weinsteinsäure hinzusetzen, die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, wodurch nun nichts, weder die Titansäure, noch die Base niedergeschlagen wird, und diese ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium versetzen. In der von dem dadurch ausgeschiedenen Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit kann man die

Gegenwart der Titansäure nur dadurch finden, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis die ammoniakalischen Salze verjagt und alle Kohle der Weinsteinsäure verbrannt ist. Es bleibt dann die Titansäure zurück. Das Verbrennen geschieht, wenn man eine grofse Menge der trockenen Masse erhalten hat, am besten in einer Platinschale, bei kleineren Mengen in einem Platintiegel.

Wenn aber die Base, mit welcher die Titansäure verbunden ist, sich durch Schwefelammonium nicht in ein unlösliches Schwefelmetall verwandeln läfst, so ist die Trennung derselben von der Titansäure, selbst für qualitative Untersuchungen, oft mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden, zumal da die Titansäure in Verbindung mit einigen Basen manche Eigenschaften erhält, die sie sonst nicht hat. Dies ist vorzüglich der Fall bei der Verbindung der Titansäure mit Zirconerde. Hat man diese Verbindung in Schwefelsäure aufgelöst, und erhitzt sie bis zum Kochen, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, so wird dadurch wenig oder gar keine Titansäure gefällt, obgleich die Titansäure aus einer verdünnten schwefelsauren Auflösung, wenn sie allein darin enthalten ist, durch Kochen vollständig gefällt wird. Setzt man aber zu der Auflösung eine sehr grofse Menge Wasser, und kocht unter Erneuerung des verdampften Wassers, so wird endlich sowohl die Titansäure als die Zirconerde gefällt. In einer Auflösung beider Substanzen entsteht durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür gleichfalls gar keine Fällung. Die Zirconerde kann auch selbst aus einer solchen Auflösung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht frei von Titansäure gefällt werden, obgleich eine Auflösung von reiner Titansäure durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht gefällt wird, wenn sie viel freie Säure enthält. Auch erhält man, wenn die Menge der Zirconerde gegen die der Titansäure nicht zu gering ist, in der etwas sauren Lösung keine Fällung durch Gerbsäure. Die einzige Methode, deren man sich bedienen kann, um bei einer qualitativen Untersuchung beide von einander annähernd so zu trennen, dafs sie einzeln geprüft werden können, ist die, dafs man beide aus der Auflösung durch Ammoniak fällt, den Rückstand glüht und ihn in einem Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, und die dadurch ungelöste Verbindung von Titansäure und Zirconerde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Diese löst in diesem Falle vorzüglich nur Zirconsäure auf, während die Titansäure mehr ungelöst zurückbleibt.

Von Basen, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, wie Thonerde und Beryllerde, mufs man die Titansäure durch dieses Reagens zu trennen suchen, besser ist es aber, sie mit der Titansäure in

Schwefelsäure zu lösen, was entweder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali geschehen kann. Aus dieser mit vielem Wasser verdünnten Lösung wird dann die Titansäure durch anhaltendes Kochen gefällt. Diese Methode ist überhaupt in allen den Fällen die zweckmäfsigste, in welchen die mit der Titansäure verbundene Substanz aus der stark verdünnten Lösung in Schwefelsäure durch Kochen nicht gefällt wird. Wenn Eisenoxyd mit der Titansäure verbunden ist, so fügt man zu der schwefelsauren Lösung eine Lösung von schweflichter Säure, welche das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, das durch Kochen nicht gefällt wird.

Durch das Löthrohr erkennt man die Titansäure und die Verbindungen der Titansäure mit solchen Basen, welche die Flüsse nicht färben, daran, dafs sie, in Phosphorsalz aufgelöst, dem Glase, wenn dieses längere Zeit in der inneren Flamme behandelt wird, eine blaue, oder vielmehr violette Farbe mittheilen, die sich erst deutlich nach der vollständigen Abkühlung zeigt; so lange das Glas heifs ist, ist es gelblich. Durch eine sehr grofse Menge von Titansäure erscheint das Glas in der inneren Flamme nach dem Abkühlen fast undurchsichtig; es wird dabei aber nicht emailartig. Bei manchen titansauren Verbindungen wird ein anhaltendes Blasen mit der inneren Flamme erfordert, um nach der Abkühlung die blaue Färbung der Perle zu erhalten. Die Erzeugung der blauen Perle gelingt dann besser auf Kohle, als auf Platindraht. In der äufseren Flamme verschwindet die blaue Färbung der Perle und sie wird dann farblos, wenigstens nach dem Erkalten. Enthält die Titansäure Eisen, so bekommt die Perle in der inneren Flamme nach dem Erkalten eine braunrothe Farbe. Ist der Eisengehalt bedeutend, so ist die Farbe nach dem Erkalten blutroth. Wird ein solches Glas auf Kohle mit metallischem Zinn behandelt, so glückt es oft, wenn der Titangehalt nicht zu unbedeutend ist, die violette Farbe hervorzubringen. — Mit Borax bildet die Titansäure in der äufseren Flamme ein farbloses Glas, das durch Flattern milchweifs wird. Durch die innere Flamme wird das Glas gelb, und durch längeres Blasen erhält es nach dem Erkalten eine violette, und bei gröfseren Mengen von Titansäure eine dunkelschwarzblaue Farbe; durch erneuertes Erhitzen wird das Glas lichtblau und emailartig. Mehrere titansaure Verbindungen, wie der in der Natur vorkommende Titanit (Sphen), geben in der inneren Flamme mit Borax kein blaues Glas, sondern nur mit Phosphorsalz. — Mit Soda schmilzt die Titansäure auf der Kohle unter Brausen zu einem gelben Glase, das beim Erkalten weifsgrau und undurchsichtig wird. Die Titansäure wird auf Kohle nicht reducirt. Man kann daher kleine Mengen von Zinnoxyd in der Titansäure finden, wenn man dieselbe

mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer behandelt, und durch Abschlämmen die Kohle mit der nicht reducirten Titansäure vom reducirten Zinn trennt. Wenn die Titansäure Eisenoxyd enthält, so ist es gut, dies vor der Behandlung mit dem Löthrohr abzuscheiden, oder durch einen geringen Zusatz von Borax zur Soda die Reduction desselben zu verhindern. — Mit salpetersaurer Kobaltsolution erhitzt, wird die Titansäure gelblichgrün, aber nicht so schön wie das Zinkoxyd (Berzelius).

Die Titansäure läfst sich dadurch, dafs sie mit Phosphorsalz nur in der inneren Flamme eine blaue oder violette Farbe giebt, von den Oxyden des Mangans und des Kobalts unterscheiden, da die ersteren nur in der äufseren Flamme, die letzteren aber sowohl in der äufseren, als auch in der inneren Flamme dem Phosphorsalze violette oder blaue Farben mittheilen.

Die Titansäure unterscheidet man also von anderen Substanzen sehr gut dadurch, dafs, wenn sie aus ihren Auflösungen durch Kochen gefällt worden ist, sie dann fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist; ferner dadurch, dafs sie durch Zink in ihren Auflösungen und in gefälltem Zustande eine blaue Farbe annimmt, so wie auch durch ihr Verhalten gegen Gerbsäure, endlich aber auch durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Hierdurch läfst sich wenigstens die Titansäure auch meistentheils in solchen Verbindungen erkennen, deren andere Bestandtheile schwieriger zu entdecken sind.

Die Gegenwart von nicht-flüchtigen organischen Substanzen, besonders von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Titansäure aus der Auflösung ihrer Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure durch Alkalien gänzlich. Auch wird aus solcher Lösung durch Kochen die Titansäure nicht gefällt; Gerbsäure giebt aber den charakteristischen Niederschlag, doch erscheint derselbe in diesem Falle bedeutend später. Wird zu einer Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, die möglichst wenig von letzterer enthält, Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht ein starker Niederschlag von weinsteinsaurer Titansäure, die nur in vieler hinzugesetzter verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Wird der Niederschlag beim Ausschlufs der Luft geglüht, so wird er schwarz und metallisch glänzend; beim Zutritt der Luft läfst er sich schwer weifs brennen.

XLII. Thorium. Th.

Das Thorium ist ein dunkel bleigraues Pulver vom specifischen Gewicht 7,66 bis 7,8. Es läfst sich zusammendrücken, und wird, wenn man es mit einem polirten Achat drückt, eisengrau und metallisch glänzend. Wenn man es gelinde erhitzt, so entzündet es sich

und brennt mit einem ganz ungewöhnlichen Glanze. Die starke Lichterscheinung hierbei bewirkt, dafs die brennende Masse wie eine einzige, ungewöhnlich leuchtende Flamme aussieht. Kleine Körner, welche man in die Flamme einer Weingeistflamme fallen läfst, brennen mit einem weifsen Feuerschein, und scheinen im Augenblick der Verbrennung ein vielfach gröfseres Volumen anzunehmen. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweifs, ohne die geringsten Anzeichen von einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhanges der Theile. — Von Wasser wird das Thorium nicht oxydirt, weder von kaltem, noch von warmem. Von verdünnter Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erwärmen langsam unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Salpetersäure löst es aber leichter auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird es unbedeutend angegriffen. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Thorium (Berzelius und Chydenius).

Thorerde. ThO^2.

Die Thorerde ist in reinem Zustande ein schweres weifses Pulver; das specifische Gewicht der stark geglühten ist 8,2 bis 8,5, und das der aus Borax im Porcellanofen krystallisirten 9 bis 9,2. Nach sehr starkem Rothglühen ist sie in keiner anderen Säure als in concentrirter Schwefelsäure löslich; wird diese mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und mit der Thorerde erhitzt, bis der Ueberschufs der Säure verdampft ist, so löst sich der weifse Rückstand vollständig in Wasser auf. Selbst wenn die Thorerde mit reinen oder mit kohlensauren Alkalien bis zum Glühen erhitzt worden ist, wird sie durch diese Behandlung nicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich, wie das doch sonst bei fast allen anderen Oxyden der Fall ist, die nach dem Glühen in Säuren unauflöslich sind; sie schmilzt nicht mit ihnen zusammen; die Säuren ziehen aus der geglühten Masse nur die fremden Stoffe aus, mit denen die Erde verunreinigt sein kann, und welche aus der ohne Alkali geglühten Erde durch Säuren nicht ausgezogen werden können. — Das Hydrat der Thorerde dagegen löst sich in feuchtem Zustande sehr leicht in Säuren auf, nach dem Trocknen hingegen schwerer und langsam. Es ist voluminös, wie Thonerdehydrat. An der Luft getrocknet, backt es zu harten, glasigen Klumpen zusammen.

Die Auflösung der schwefelsauren Thorerde wird beim Erhitzen getrübt, indem sich schwefelsaure Thorerde abscheidet, nach dem Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz allmälig wieder auf. Wenn die Lösung etwas freie Schwefelsäure enthält, so hat die ausgeschiedene schwefelsaure Thorerde gewöhnlich ein wolliges Aussehen, wenn die Lösung neutral ist, ein mehr pulverartiges. Ein Theil der

Thorerde bleibt dabei aber immer in Auflösung. Damit diese für die Thorerde charakteristische Erscheinung stattfindet, darf aber die Auflösung weder zu concentrirt, noch auch zu verdünnt sein, und sie darf keine anderen Basen enthalten, welche mit der Thorerde Doppelsalze bilden könnten, die durch Kochen nicht gefällt werden.

Kalihydrat bringt in Thorerdeauflösungen einen gelatinösen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor, der aber leicht zusammensinkt und in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so.

Kohlensaures Kali und Ammoniak fällen in Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von basisch kohlensaurer Thorerde, der in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung geschieht ziemlich leicht, wenn die Lösung des Fällungsmittels concentrirt ist, hingegen schwer, wenn man dieselbe zu sehr verdünnt hat. Wenn man die Lösung der Thorerde in kohlensaurem Ammoniak bis zu 50° in einer verstopften Flasche erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit, und es schlägt sich viel Thorerde nieder; beim Erkalten löst sich indessen dieselbe langsam wieder auf. Ein Zusatz von Ammoniak trübt die Auflösung nicht; sie wird sogar dadurch klar, wenn sie zuvor durch eine anfangende Fällung trübe war.

Kohlensaurer Baryt fällt die Thorerde schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Auflösungen.

Phosphorsaures Natron bildet in Thorerdeauflösungen einen weiſsen flockigen Niederschlag von phosphorsaurer Thorerde, der in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure unlöslich ist.

Unterschweflichtsaures Natron bewirkt beim Kochen einen gelblichen Niederschlag, der eingemengten Schwefel enthält; es bleibt etwas Thorerde aufgelöst.

Oxalsäure bringt in Thorerdeauflösungen einen weiſsen, schweren, in einem Ueberschuſs von Oxalsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurer Thorerde hervor, der in anderen freien und verdünnten Säuren nur höchst unbedeutend löslich ist. In einer Auflösung von essigsaurem Ammoniak ist der Niederschlag auflöslich, wird aber aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt.

Fluorwasserstoffsäure bringt in einer Auflösung der Thorerde in Chlorwasserstoffsäure einen weiſsen, gelatinösen Niederschlag hervor, der sich aber bald in ein schweres Pulver verwandelt. Fluorkalium verhält sich ähnlich.

Schwefelsaures Kali trübt die Thorerdeauflösungen zwar langsam, fällt aber daraus die Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ganz heraus, wenn die Auflösung des schwefelsauren Kalis concentrirt war und im Ueberschuſs vorhanden ist. Es ist dies selbst der Fall, wenn die Auflösung Säure in geringem Ueberschuſs enthält. — Der

Niederschlag ist aber nur in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich. Er löst sich, wiewohl langsam, in kaltem Wasser, aber leicht und reichlich in warmem Wasser. Kocht man die Auflösung, so erhält man nach einiger Zeit einen Niederschlag von einem basischen Salze.

Kaliumeisencyanür bewirkt in einer neutralen Thorerdeauflösung einen weifsen schweren Niederschlag von Thoriumeisencyanür, der in Säuren löslich ist.

Kaliumeisencyanid erzeugt in Thorerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelammonium bringt in Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in Thorerdeauflösungen keine Fällung.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Thorerde, wenn sie durch gelindes Rothglühen der oxalsauren Thorerde erhalten ist. Diese läfst sich durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Salpetersäure leicht auflösen, wenn der Ueberschufs dieser Säuren durch Abdampfen auf einem Wasserbade vollständig entfernt wird (Bahr). Es bleibt dann eine firnifsähnliche Masse zurück, welche sich in Wasser leicht vollständig klar auflöst. In einer auf diese Weise erhaltenen Auflösung, welche sich durch Kochen nicht verändert, wird schon durch eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure ein Niederschlag hervorgebracht, der sich nicht durch fernern Zusatz der Säuren, wohl aber durch Wasser auflöst, und das um so leichter, je weniger Säure man hinzugefügt hatte. Das Hervorbringen des Niederschlags durch Säuren und das Auflösen desselben durch Wasser läfst sich mit derselben Auflösung mehrere Male wiederholen. Wird die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich Thorerdehydrat aus, welches sich in wenig Chlorwasserstoffsäure auflöst; in dieser Auflösung entsteht durch Zusatz von Säuren ein Niederschlag. Wenn man aber die Auflösung der Thorerde in Chlorwasserstoffsäure nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit dem dadurch entstandenen Niederschlage auf einem Wasserbade eindampft, so löst sich der Rückstand in Wasser auf, und diese Lösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure nicht getrübt.

Wird die durch schwaches Rothglühen von oxalsaurer Thorerde erhaltene Thorerde mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so erleidet sie keine auffallende sichtbare Veränderung, aber der Rückstand löst sich, nachdem man die Säure abgegossen hat, in Wasser vollkommen auf, und die Auflösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure getrübt. Durch eine gleiche Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird die Thorerde nicht aufgelöst.

Wird das Hydrat der Thorerde bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so wird die dadurch erhaltene Thorerde beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser nur in geringer Menge gelöst, und diese Auflösung wird durch Säuren nicht getrübt.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Thorerde werden durch Glühen zersetzt. Das Chlorthorium ist vollständig flüchtig.

Durch Erhitzen vor dem Löthrohr wird die Thorerde nicht verändert. In Borax löst sie sich nur sehr schwer auf, die Perle wird durch Flattern nicht undurchsichtig, aber man kann sie so mit Thorerde übersättigen, dafs sie beim Erkalten milchicht wird. Phosphorsalz löst die Thorerde ebenfalls nur schwer auf, Soda gar nicht.

Bei Gegenwart von Weinsteinsäure und Citronensäure wird die Thorerde aus ihren Auflösungen durch Alkalien nicht gefällt (Berzelius).

Durch das Verhalten der Auflösung der schwefelsauren Thorerde beim Erhitzen und der Thorerdeauflösungen gegen Oxalsäure, unterschweflichtsaures Natron und schwefelsaures Kali, so wie durch das Verhalten der oxalsauren Thorerde kann die Thorerde von ähnlichen Substanzen unterschieden werden.

XLIII. Zirconium. Zr.

Das Zirconium bildet ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt. Im luftleeren Raume oder in Wasserstoffgas wird es, wenn es sehr rein ist, nicht verändert, auch kann es nicht geschmolzen werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verbrennt, unter starker Lichtentwicklung, zu weifser Zirconerde. In ungeglühtem Zustande vertheilt sich das Zirconium so in Wasser, dafs es mit demselben durchs Filtrum geht; ein Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Auflösungen von Salzen bewirken, dafs das Zirconium aus dem Wasser sich besser absetzt, und sich filtriren läfst.

Von Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und beim Erhitzen löst es sich nur höchst unbedeutend unter Entwicklung von etwas Wasserstoffgas, darin auf. Auch Salpetersäure und selbst Königswasser lösen nicht mehr als die angeführten Säuren davon auf. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme und unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es besonders mit grofser Heftigkeit auf. Auflösungen von reinen Alkalien sind ohne

Einwirkung auf Zirconium, selbst wenn sie damit gekocht werden. Mengt man Zirconium mit kohlensaurem Kali, und erhitzt das Gemenge, so verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuererscheinung. Wird es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers derselben. Wenn es mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen wird, so verbrennt es erst bei anfangender Glühhitze (Berzelius).

Das aus schmelzendem Aluminium krystallisirte Zirconium ist sehr hart, in der Farbe dem Antimon ähnlich, stark glänzend und hat ein specifisches Gewicht von 4,15. Es widersteht der Einwirkung des Sauerstoffs weit mehr, als das amorphe Zirconium; bis zum Rothglühen erhitzt, verändert es sich nicht, und wird auch durch Schmelzen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali nicht angegriffen. In der Weifsglühhitze wird es oberflächlich oxydirt und erst beim Erhitzen in Knallgas verbrennt es vollständig. Durch Chlorgas und durch Chlorwasserstoffgas wird es beim Glühen in das Chlorid verwandelt. Gegen Säuren verhält es sich, wie das amorphe Zirconium (Troost).

Zirconerde. ZrO^2.

Das Hydrat der Zirconerde bildet, wie das der Thorerde, eine schwach-gelbliche, hornartige Masse, die sich in feuchtem Zustande in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, sehr leicht auflöst, besonders, wenn man erwärmt. Getrocknet löst die Zirconerde sich schwerer in Säuren auf. Wird sie geglüht, so entsteht beim anfangenden Glühen bisweilen, aber nicht immer, eine Feuererscheinung, und nach dem Glühen des Hydrats ist die Zirconerde weifs; sie ist unschmelzbar, sehr hart und hat krystallisirt ein specifisches Gewicht von 5,71 bis 5,74.

Die geglühte Zirconerde läfst sich durch längeres Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure auflösen, aber um so schwieriger, je stärker sie geglüht war. Man kann die freie Schwefelsäure durch Erhitzen bis fast zum dunklen Rothglühen verjagen; die zurückbleibende neutrale schwefelsaure Zirconerde löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen, in wenigem Wasser auf. Dampft man die Lösung im Wasserbade ab, so erhält man eine syrupartige Masse, die sich ohne Zersetzung in ziemlich vielem Wasser klar löst. Fügt man zu der neutralen schwefelsauren Zirconerde concentrirte Schwefelsäure, so löst sie sich durch gelindes Erwärmen in derselben auf, aber nach dem Erkalten scheidet sich das neutrale Salz, das in concentrirter Schwefelsäure zwar bei erhöhter, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, aus, und das Ganze wird milchicht; die warme syrupartige Masse bleibt aber nach dem Erkalten noch lange klar, wenn

man sie nicht bewegt und umrührt. In wenig Wasser löst sich aber das Ganze vollständig auf.

Die Lösung der schwefelsauren Zirconerde, sie mag neutral sein, oder etwas freie Schwefelsäure enthalten, wird, wenn sie nicht zu viel Wasser enthält, durch Kochen gar nicht verändert; verdünnt man sie aber mit sehr vielem Wasser, so wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur opalisirend; schneller aber geschieht dies durch Kochen, und es kann dann bei Gegenwart von sehr vielem Wasser die Zirconerde vollständig aus ihrer schwefelsauren Lösung gefällt werden. Die Flüssigkeit bleibt aber lange trübe, die gefällte Zirconerde setzt sich schwer ab und läuft anfangs etwas trübe durchs Filtrum. Aus der opalisirenden Flüssigkeit scheidet sich die Zirconerde bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusetzen von vielem Wasser noch langsamer aus; die Ausscheidung geschieht aber auch in diesem Falle vollständig, nur nach sehr langer Zeit.

Wird die Lösung der schwefelsauren Zirconerde, die durch Vermischen mit sehr vielem Wasser und durch Kochen oder durch langes Stehen trübe geworden ist, durch Abdampfen bis zu einem geringeren Volumen concentrirt, so wird sie wiederum vollkommen klar.

Das Zirconiumchlorid löst sich unter Zischen und Erwärmen in Wasser auf, und giebt eine sehr schwach opalisirende Lösung. Dieselbe ist noch weniger opalisirend, wenn das Chlorid vor der Behandlung mit Wasser längere Zeit der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt worden ist; es löst sich dann ohne Erwärmen in Wasser auf. Die filtrirte Lösung wird durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure, oder von sehr vielem Wasser, durch langes Stehen und durch längeres Kochen nicht getrübt, wodurch sie sich von der schwefelsauren Lösung unterscheidet. — Nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und vielem Wasser wird die Lösung beim Erhitzen getrübt, aber durch Eindampfen bis zu einem geringeren Volumen wieder klar, wie die Lösung der schwefelsauren Zirconerde. — Wird die Lösung des Zirconiumchlorids im Wasserbade bis zur Trocknifs abgedampft, so verliert sie Chlorwasserstoffsäure, und ist dann in Wasser nicht mehr löslich, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure.

Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Zirconerdesalze, wie in Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat hervor, der aber in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so. Eine Auflösung von Chlorammonium verhindert die Erzeugung des Niederschlages nicht.

Kohlensaures Kali bewirkt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Zirconerde, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Saures kohlensaures Kali hat dieselbe Wirkung; doch löst es mehr von der Zirconerde auf. Ist die Auflösung gesättigt, so wird sie durch Kochen getrübt, und es entweicht Kohlensäure.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschufs desselben den Niederschlag ebenfalls leichter auf, als die Auflösung des neutralen kohlensauren Kalis. Durch Kochen fällt aus dieser Auflösung die Zirconerde als eine Gallerte.

Phosphorsaures Natron bringt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Zirconerde hervor.

In den Lösungen der Zirconerde erzeugt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung, die durch längeres Stehen zu einem starken Niederschlage wird. In der Lösung der schwefelsauren Zirconerde erfolgt dieser schneller, als in der des Chlorids. Die Zirconerde wird dadurch gänzlich gefällt, besonders wenn das Ganze erhitzt wird, und die freie Säure durch Kalihydrat genau gesättigt war, sonst läuft die Flüssigkeit gewöhnlich etwas trübe durchs Filtrum. In vieler Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist die Fällung, besonders wenn sie vorher mit der Flüssigkeit nicht gekocht worden ist, löslich, zumal wenn das Ganze erhitzt wird. Die Lösung kann mit vielem Wasser verdünnt und zum Kochen gebracht werden, ohne dafs eine Trübung sich zeigt. — Schmelzt man Zirconerde mit saurem schwefelsaurem Kali, so löst sie sich vollkommen klar darin auf. Wird die erkaltete Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen, so scheidet sich ein weifses Salz aus, welches in vielem Wasser löslich ist. Beim Kochen bleibt die Lösung klar, trübt sich aber beim Erkalten.

Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron bringt auch nach langem Stehen und beim Erhitzen keine Fällung in den Lösungen hervor. — Durch Schmelzen der Zirconerde mit saurem schwefelsaurem Natron wird dieselbe gelöst. Die erkaltete Masse löst sich vollständig in Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf. Die Lösung bleibt beim Kochen und nachherigem Erkalten klar.

Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bewirkt in den Lösungen der Zirconerdesalze keine Fällung, auch wenn die Lösung gekocht wird. Wenn das Ganze indessen lange Zeit (5 oder 6 Tage) steht, so kann sich ein Niederschlag bilden, der auch von vielem Wasser nicht gelöst wird. — Die Zirconerde löst sich durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak auf; die geschmolzene Masse giebt nach dem Erkalten mit Wasser eine Lösung, welche durch Kochen nicht getrübt wird.

Fügt man zu der Auflösung eines Salzes der Zirconerde nach und nach eine geringe Menge einer Lösung von Oxalsäure, so entsteht ein Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet.

Durch Hinzufügen von mehr Oxalsäure wird der Niederschlag zwar bleibend, löst sich aber vollständig und leicht in einem gröfseren Uebermaafs von Oxalsäure auf.

Sättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, so wird die oxalsaure Zirconerde wieder gefällt, doch nicht vollständig, weil sie auch in oxalsaurem Ammoniak löslich ist. Durch einen Ueberschufs von Ammoniak wird die Zirconerde vollständig aus der oxalsauren Lösung als Hydrat gefällt.

Durch Kaliumeisencyanür erfolgt sogleich in den neutralen Lösungen der Zirconerdesalze ein weifs gelblicher Niederschlag. In sauer gemachten Lösungen entsteht keine Fällung.

Kaliumeisencyanid erzeugt in der Lösung des Zirconiumchlorids keine Fällung; durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure entsteht nach einiger Zeit ein grünlicher Niederschlag. In der Lösung der neutralen schwefelsauren Zirconerde entsteht derselbe ohne Zusetzen von Säure.

Gerbsäure bringt in der Lösung des Zirconiumchlorids keinen Niederschlag hervor, auch nicht nach dem Zusetzen von etwas Chlorwasserstoffsäure. In der neutralen (nicht aber in der mit etwas Schwefelsäure versetzten) Lösung der schwefelsauren Zirconerde entsteht zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit eine gelblich-braune Fällung.

Eine Lösung von Cyankalium bewirkt in den Zirconerdelösungen einen starken Niederschlag von Zirconerdehydrat, der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Cyanwasserstoffsäure bringt in der Lösung des Zirconiumchlorids keinen Niederschlag hervor, wohl aber in der der schwefelsauren Zirconerde. Derselbe ist in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslich.

Kohlensaure Baryterde fällt die Zirconerde aus ihren Auflösungen nicht vollständig, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch selbst beim Kochen.

Schwefelammonium fällt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat. Schon eine höchst geringe Verunreinigung von Eisenoxyd in der Zirconerde färbt diesen Niederschlag grau oder schwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser wird in Zirconerdeauflösungen kein Niederschlag hervorgebracht.

Die neutralen Zirconerdeauflösungen röthen das Lackmuspapier. Sie färben aber auch das Curcumapapier, besonders wenn man zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt hat, deutlich röthlich-braun, doch bei verdünnten Lösungen nicht sehr stark. Man kann die Farbe erst nach dem vollständigen Trocknen des Papiers richtig beurtheilen (Brush).

Die in Wasser auflöslichen Salze der Zirconerde werden durch Glühen zersetzt. — Das Chlorzirconium ist flüchtig, jedoch etwas schwer flüchtig.

Die Verbindungen der Zirconerde mit Säuren, die in Wasser unlöslich sind, lassen sich in manchen Fällen von der reinen Zirconerde schwer unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Zirconerde von ähnlichen Substanzen nicht füglich unterschieden werden. Sie leuchtet in der Löthrohrflamme mit einem stark blendenden Glanze. In Borax und in Phosphorsalz löst sie sich, und giebt mit ihnen Gläser, die durch Flattern oder auch schon durch die Abkühlung milchweifs werden. (Berzelius).

Die Auflösungen der Zirconerde unterscheiden sich von denen ähnlicher Substanzen durch das Verhalten gegen Kali, gegen kohlensaures Ammoniak, gegen Oxalsäure und gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kali. Von der Auflösung der Thorerde kann die der Zirconerde auch durch die Bräunung des Curcumapapiers unterschieden werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Zirconerde aus ihren Auflösungen durch Alkalien.

XLIV. Tantal.

Das Tantal, welches bis jetzt nur in den Tantaliten von Finnland und von Frankreich so wie auch in einigen Columbiten gefunden worden ist, ist, wenn es aus der Verbindung von Fluortantal mit Fluornatrium vermittelst Natrium reducirt worden ist, ein schwarzes Pulver, das die Elektricität leitet. An der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung zu Tantalsäure. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen. Mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale erhitzt, wird es langsam unter schwacher Gasentwicklung gelöst. Schneller wird das Tantal unter Entwicklung von rothen Dämpfen gelöst, wenn man es mit einem Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure übergiefst. Durch verdünnte und auch durch concentrirte Schwefelsäure wird das Tantal selbst beim Erhitzen nicht angegriffen; durch längeres Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird es zu Tantalsäure oxydirt. Leitet man Chlorgas über metallisches Tantal, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt; bei gelindem Erwärmen aber erglüht das Metall, und es destillirt flüchtiges Tantalchlorid ab. Enthält das metallische Tantal tantalsaures Natron, so bleibt dasselbe nebst erzeugtem Chlornatrium zurück.

Das specifische Gewicht des metallischen Tantals ist in seinem nicht ganz reinen Zustande zwischen 10,08 bis 10,78.

Leitet man bei starkem Rothglühen Ammoniakgas über Tantalsäure, so bildet sich eine geringe Menge von Stickstofftantal, aber die gröfste Menge der Tantalsäure bleibt unzersetzt. Mehr erhält man davon, wenn man über Tantalsäure Cyangas leitet; es bildet sich ein braunes Pulver, das neben Stickstofftantal auch Cyantantal enthält. Am reinsten erhält man das Stickstofftantal durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Tantalchlorid bei höherer Temperatur. Es bildet ein schwarzes Pulver, das beim Reiben mit einem harten Körper metallischen Glanz annimmt. Es leitet die Elektricität und verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Erglühen zu weifser Tantalsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, oxydirt es sich und bildet tantalsaures Kali unter starker Ammoniakentwicklung. Wie metallisches Tantal wird es von Salpetersäure und selbst von Königswasser beim Kochen fast gar nicht angegriffen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure unter Entbindung von rothen Dämpfen aufgelöst.

Tantaloxyd. $Ta^2 O^3$ (?).

Es wurde erhalten, indem Tantalsäure der Einwirkung des Gebläses in einem Kohlentiegel ausgesetzt wurde (Berzelius). Es bildet einen dunkelgrauen Körper, der, zu Pulver gerieben, keinen Metallglanz zeigte, dessen kleinste Theile aber so hart sind, dafs sie Glas ritzen. Das Pulver wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Salpetersäure, selbst auch nicht von Königswasser und einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure angegriffen. Bis zum Rothglühen erhitzt, fängt der Körper Feuer, hört aber zu glimmen auf, wenn man das Erhitzen unterbricht. Er wird dabei grau weifs und in Tantalsäure verwandelt. Mit Salpeter gemengt, detonirt es, wenn es in einen glühenden Tiegel geworfen wird, aber nur schwach. Auch mit Kalihydrat geschmolzen, wird es zu Tantalsäure oxydirt, die sich mit dem Kali verbindet.

Tantalsäure. $Ta O^2$.

Die Tantalsäure ist ein weifses Pulver, das, wenn es erhitzt wird, die weifse Farbe behält, oder nur einen sehr entfernten Stich ins Gelbliche annimmt. Ist sie durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers oder durch Fällung aus Lösungen von tantalsauren Alkalien durch eine nicht zu starke Säure, z. B. durch schweflichte Säure als Hydrat, welches auch weifs ist, erhalten worden, so zeigt sie beim Glühen eine starke Lichterscheinung, was nicht der Fall ist, wenn sie durch Glühen aus der schwefelsauren Verbindung erhalten ist.

Um die Tantalsäure von manchen ihr so ähnlichen metallischen Säuren mit Sicherheit zu unterscheiden, ist es oft nothwendig, das specifische Gewicht derselben zu bestimmen. Die Tantalsäure kann indessen von sehr verschiedener Dichtigkeit erhalten werden. Die Dichtigkeit ändert sich nach der Bereitung und nach den verschiedenen Temperaturen, denen die Säure ausgesetzt gewesen ist. Das specifische Gewicht der Tantalsäure, wenn sie aus dem Chlorid vermittelst Wasser, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten und dann einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt worden ist, ist 7,01 bis 7,05. Sie hat dann oft eine so deutliche krystallinische Structur, dafs man dieselbe vermittelst der Lupe erkennen kann, oft aber auch ist sie amorph. Wird diese Säure einer steigenden lange anhaltenden Rothglühhitze ausgesetzt, so nimmt ihre Dichtigkeit bedeutend zu, ohne dafs die krystallinische Structur verloren geht (die amorphe Säure wird sogar dadurch krystallinisch); und wenn man die Temperatur bis zum Weifsglühen erhöht, so kann das specifische Gewicht bis zu 8,0 bis 8,2 betragen. Setzt man die Säure aber sehr lange einer Weifsglühhitze aus, z. B. im Feuer eines Porcellanofens, so verliert sie ihre krystallinische Structur und nimmt ein gröfseres Volumen an; sie erhält dann das specifische Gewicht 7,6.

Das der Tantalsäure entsprechende Chlorid, durch Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhalten, ist, wenn es frei ist von Zinnchlorid und von geringen Spuren von rothem Wolframchlorid, von festem Aggregatzustande, gelblich, flüchtig, und zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar. Es sieht bisweilen weifslich aus, wenn es etwas Acichlorid enthält, und man bei seiner Erzeugung nicht jede Spur von Wasser und von atmosphärischer Luft entfernt hat. Die Abwesenheit des Acichlorids und die vollständige Reinheit zeigt sich aber nur dann, wenn man das Chlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas von einer Stelle zur andern treibt. Ist es völlig frei von Acichlorid, so mufs es sich dabei vollständig verflüchtigen, ohne einen kleinen Rückstand von nicht flüchtiger weifser Säure zu hinterlassen. An der atmosphärischen Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoff aus, zerfliefst aber nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit. Frisch bereitet zischt es, wenn es mit Wasser übergossen wird; es zerfällt dadurch in Tantalsäurehydrat und in Chlorwasserstoffsäure, welche zwar in der Menge, die gebildet worden ist, nichts von jenem auflöst, aber damit eine opalisirende Flüssigkeit bildet, aus welcher das Tantalsäurehydrat durch Filtriren schwer zu trennen ist, auch wenn das Ganze gekocht wird. — Wird aber das Tantalchlorid mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer trüben Flüssigkeit auf, welche nach längerer Zeit zu einer opalisirenden Gallerte gerinnt.

Kaltes Wasser löst aus derselben nur Spuren von Tantalsäure auf, die auch nach dem Kochen aufgelöst bleiben. Wird das Tantalchlorid kochend mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst es sich nicht vollständig darin auf, und nach dem Erkalten bildet die Auflösung keine Gallerte. Setzt man darauf Wasser hinzu, so löst sich Alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, die durch Kochen nicht stärker getrübt wird.

Schwefelsäure bringt in derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag hervor. Erhitzt man Tantalchlorid mit einer Auflösung von Kalihydrat, so wird es zum Theil aufgelöst; aber eine Lösung von kohlensaurem Kali ist nicht im Stande, wenn sie mit Tantalchlorid behandelt wird, Tantalsäure aufzulösen, auch wenn sie damit gekocht wird.

Wird Tantalchlorid mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ohne Wärmeerzeugung Chlorwasserstoffgas, und man erhält bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr geringem Erwärmen eine nicht völlig klare Flüssigkeit. Wird diese gekocht, so trübt sie sich stark, und gerinnt beim Erkalten zu einer weifsen opalisirenden Gallerte. Wird diese mit Wasser verdünnt, so löst das saure Wasser nur Spuren von Tantalsäure, und wenn das Ganze gekocht wird, fast gar nichts von derselben auf.

Geglühte Tantalsäure und geglühte tantalsaure Alkalien werden durch Digeriren und Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht aufgelöst, und die geglühten sauren tantalsauren Salze werden entweder gar nicht oder nur zum kleinsten Theile zersetzt. Auch durch starkes Erhitzen der geglühten tantalsauren Alkalien mit saurem schwefelsaurem Ammoniak, zu dem eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt ist, wird keine Auflösung, wohl aber eine Zersetzung bewirkt. Schmelzt man aber die geglühte Tantalsäure oder die geglühten tantalsauren Alkalien mit dem wenigstens sechsfachen Gewichte von saurem schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, so erfolgt nach längerem Schmelzen eine vollständige Lösung, die eine gelbliche Farbe hat. Nach dem Erkalten aber ist die geschmolzene Masse undurchsichtig milchweifs, und durch Wasser scheidet sich die Tantalsäure aus, aber mit Schwefelsäure verbunden; das schwefelsaure Kali aber kann durch Wasser vollkommen ausgewaschen werden. Wird die ausgewaschene Tantalsäure geglüht, so kann sie von der Schwefelsäure befreit werden; am leichtesten geschieht dies, wenn man während des Glühens etwas kohlensaures Ammoniak in den Tiegel legt. Die auf diese Weise erhaltene Tantalsäure ist von ganz krystallinischer Beschaffenheit, was man schon durch die Lupe erkennen kann.

Nur wenn die Tantalsäure längere Zeit der heftigsten Hitze des

Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, widersteht ein kleiner Theil hartnäckig der Auflösung in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali. Man mufs dann die Menge des sauren schwefelsauren Kalis vermehren, und die zehnfache Menge dieses Salzes anwenden. Oft aber auch ist durch zu langes Schmelzen zu viel Schwefelsäure verflüchtigt worden, dem durch einen Zusatz von concentrirter Säure geholfen werden kann. Wenn indessen die schmelzende Masse nicht vollkommen klar ist und etwas Tantalsäure am Boden im Tiegel liegt, so ist man nicht ganz sicher, durch nachheriges Auswaschen eine reine Tantalsäure zu erhalten, die namentlich von Alkali gänzlich gereinigt ist.

Wenn die Tantalsäure und die tantalsauren Salze nicht zu stark geglüht worden sind, so können sie auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak aufgelöst werden, und zwar zu einem vollkommen farblosen und durchsichtigen Syrup, wenn die gehörige Menge des Salzes angewandt worden ist. Die geschmolzene syrupartige Masse bleibt nach dem Erkalten und nach langem Stehen vollkommen klar. Wenn man sie dann mit wenigem Wasser übergiefst, so wird sie milchicht und es scheidet sich Tantalsäure aus. Es ist dies aber nur eine Folge der starken Erwärmung, die bei der Vermischung statt findet; giefst man den Syrup in eine grofse Menge von Wasser, so löst er sich darin auf, und man erhält eine vollkommen klare Lösung, die auch 18 bis 24 Stunden hindurch klar bleibt, dann aber anfängt, sich zu trüben. Schnell aber geschieht die Ausscheidung der Tantalsäure, wenn die Lösung bis zu 40° oder 50° erhitzt wird. Durch längeres Kochen geschieht die Fällung der Tantalsäure als flockiger Niederschlag fast vollkommen. Wenn man Tantalsäure durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak zu einem klaren Syrup aufgelöst hat, so wird dieser nach längerer Zeit, nach 24 Stunden, etwas trübe. Wenn die Trübung nicht bedeutend ist, so giebt er noch mit vielem Wasser eine klare oder fast klare Lösung. Hat man indessen beim Schmelzen eine bedeutende Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak angewandt, so bleibt nach dem Erkalten auch nach langer Zeit, nicht nur nach vielen Monaten, sondern selbst nach einem Jahre der Syrup noch klar, was gerade für die Tantalsäure besonders charakteristisch ist. Eine klare geschmolzene syrupartige Masse, welche durch langes Stehen trübe geworden ist, wird wiederum ganz klar, wenn sie von Neuem erhitzt und geschmolzen wird. Sie mufs aber dann durch Schmelzen nicht zu viel Schwefelsäure verloren haben. — Wenn man zur Lösung der Tantalsäure eine nicht beträchtliche Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak angewandt hat, so kann man es auch durch langes Schmelzen nicht dahin bringen, eine klare Lösung zu erhalten; der erhaltene dicke Syrup ist trübe und giebt bei Behandlung mit vielem Wasser keine klare Lösung. Hat man ein ge-

glühtes tantalsaures Salz auf diese Weise behandelt, so kann indessen die Zersetzung schon ganz vollständig erfolgt sein; bei der Behandlung mit Wasser scheidet sich dann die Tantalsäure flockig aus. Sicherer ist es indessen jedenfalls, so viel saures schwefelsaures Ammoniak anzuwenden, dafs man eine klare Lösung durch Schmelzen erhält, wozu oft die zehnfache Menge des Salzes gehört. — Es ist vortheilhafter, diese Schmelzungen der Tantalsäure und ihrer Verbindungen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak nicht in einem Platintiegel oder in einer Platinschale zu vollführen, sondern in einem Kolben von schwer schmelzbarem grünen Glase, das dadurch nicht angegriffen wird, da die Hitze nicht das dunkle Rothglühen erreicht. In dem Glaskolben kann man nicht nur weit besser beobachten, ob die Tantalsäure völlig gelöst ist, sondern es verflüchtigt sich in demselben, besonders wenn er einen etwas langen Hals hat, weit weniger Schwefelsäure vom angewandten Salze. Anfangs schäumt das Salz beim Schmelzen, wenn Wasser fortgeht, später indessen fliefst es ruhig. — Das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, wobei ein stärkeres Rothglühen angewandt wird, kann aber nur in einem Platintiegel statt finden.

Die Tantalsäure, welche man durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien erhalten hat, enthält, wie schon oben bemerkt worden, Schwefelsäure, von welcher sie durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak vollkommen befreit werden kann. Man kann indessen auch durch Wasser den ganzen Gehalt an Schwefelsäure wegnehmen. Aber selbst wenn man sich des kochenden Wassers bedient, so kann man bei nicht sehr grofsen Mengen von schwefelsaurer Tantalsäure mehrere Wochen auswaschen, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Wenn man indessen die Tantalsäure in feuchtem Zustande mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit übergiefst, so geht sie bisweilen etwas milchicht durchs Filtrum; durch einen Zusatz von Chlorammonium indessen wird das Waschwasser klar.

In den Lösungen der tantalsauren Alkalien bringt, auch wenn sie verdünnt sind, Schwefelsäure eine Fällung hervor, und von allen Säuren ist es die Schwefelsäure, durch welche die Tantalsäure am besten gefällt werden kann. Die gefällte schwefelsaure Tantalsäure ist indessen nicht ganz unlöslich, wenn sie mit sehr vieler Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird. Allein wenn die Tantalsäure nicht vollständig durch Schwefelsäure gefällt worden ist, so erfolgt dann die vollständige Fällung durch Ammoniak.

Von anderer Dichtigkeit und Beschaffenheit als diese Tantalsäure, welche man durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien erhält, ist die Tantalsäure, welche durch Zersetzung des Tantalchlorids vermittelst Wassers entsteht. Die entstandene Säure läfst sich voll-

kommen von der zugleich entstandenen Chlorwasserstoffsäure auswaschen, obgleich eine geringe Menge darin sich auflöst, welche durch Ammoniak vollständig gefällt werden kann.

Wird zu einer verdünnten Lösung eines tantalsauren Alkalis Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs hinzugefügt, so löst sich die Tantalsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure fällt in einer solchen Lösung Tantalsäure, besonders wenn das Ganze gekocht wird; aber die Ausscheidung der Tantalsäure wird dadurch nicht ganz vollständig bewirkt. Unter gewissen Umständen, wenn z. B. kein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt ist, kann man die Tantalsäure aus den Lösungen der tantalsauren Alkalien fast gänzlich fällen, so wie auch aus den verdünnten Lösungen durch längeres Kochen.

Gegen Salpetersäure verhalten sich die Lösungen der tantalsauren Alkalien ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure. In concentrirter Lösung entsteht dadurch ein Niederschlag; ist die Lösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden, so entsteht durch Salpetersäure nur eine Opalisirung.

In der Lösung der tantalsauren Alkalien wird durch Phosphorsäure ein dicker Niederschlag erzeugt, auch wenn die Lösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden ist.

Eine Lösung von Arseniksäure bewirkt hingegen keine Fällung, sondern nur eine Opalisirung. Auch durch langes Stehen, oder durch Kochen der concentrirten oder verdünnten Lösungen wird dadurch kein Niederschlag bewirkt.

Auch eine wässrige Lösung der arsenichten Säure bewirkt keinen Niederschlag in den Lösungen der tantalsauren Alkalien, auch nicht nach längerer Zeit oder beim Kochen.

Durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure wird in der Lösung der tantalsauren Alkalien keine Fällung bewirkt; nur wenn dieselbe sehr concentrirt ist, kann dadurch eine unbedeutende Opalisirung hervorgebracht werden.

Die Tantalsäure als Hydrat, sowohl das, welches durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien, als auch das, welches aus dem Chlorid durch Zersetzung vermittelst Wasser erhalten worden, löst sich in wässriger Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit auf. Wird die Lösung erhitzt und gekocht, so scheidet sich daraus keine Tantalsäure aus. Dampft man sie selbst bei nur sehr gelinder Hitze ein, so verflüchtigt sich eine beträchtliche Menge der Tantalsäure als Tantalfluorid und es wird endlich nur eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung von Tantalfluorid mit Tantalsäurehydrat gebildet. Glüht man diese, so entweicht eine grofse Menge von Tantalfluorid als weifser Rauch, aber es bleibt Tantalsäure

zurück, die sich nicht in Fluorwasserstoffsäure löst. Denn die geglühte Tantalsäure ist gänzlich darin unlöslich, und es kann nichts von ihr verflüchtigt werden, wenn man sie zu wiederholten Malen mit Fluorwasserstoffsäure übergiefst und das Ganze abdampft. Auch wenn man noch Schwefelsäure hinzufügt, abdampft und glüht, so erhält man keinen Verlust an Tantalsäure. — Es ist daher nicht möglich, das Hydrat der Tantalsäure vermittelst Fluorwasserstoffsäure gänzlich zu verflüchtigen. Man verflüchtigt indessen auch die geglühte Tantalsäure vollständig, wenn man sie mit Fluorammonium mengt und das Gemenge glüht.

Fügt man zur klaren Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure Schwefelsäure, so findet keine Ausscheidung von Tantalsäure statt, was bemerkenswerth ist. Auch beim Abdampfen bleibt die Flüssigkeit noch klar, und erst dann, wenn sie zu einem kleinen Volumen gebracht worden ist, wird sie durch Ausscheidung von etwas Tantalsäure trübe. Wenn beim ferneren Abdampfen die Schwefelsäure concentrirt worden ist, löst sich durch Erhitzen die ausgeschiedene Tantalsäure wieder auf. — Durch Schwefelsäure wird in der Lösung das Tantalfluorid in Tantalsäure verwandelt, doch nicht ganz so vollständig, dafs man die Lösung bis zur Trocknifs ohne Verlust an Tantal abdampfen kann. Derselbe ist indessen nur gering.

Die Verbindungen des Tantalfluorids mit Fluorkalium und mit Fluornatrium, welche krystallinisch sind, röthen in ihrer Lösung das Lackmuspapier. Nach dem Glühen indessen, wodurch das Tantalfluorid sich meistentheils verflüchtigt, und nur die alkalischen Fluormetalle zurückbleiben, bläut der Rückstand das befeuchtete Lackmuspapier.

Wird geglühte Tantalsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich zu einer klaren Masse darin auf. Die Masse ist, wenn das Schmelzen nicht zu kurze Zeit gedauert, und eine gehörige Menge von Kalihydrat angewandt wurde, in Wasser ganz auflöslich. Das erzeugte tantalsaure Kali ist in allen Verhältnissen in der Lösung des Kalihydrats löslich, und deshalb sehr schwer in reinem Zustand zu erhalten. Wird durch Alkohol der Ueberschufs des Kalihydrats entzogen, so hat das tantalsaure Kali dadurch zum Theil seine Löslichkeit in Wasser verloren. Aus der trüben Lösung wird durch längeres Kochen das tantalsaure Kali als ein saures tantalsaures Kali vollständig gefällt. — Auf nassem Wege kann das Tantalsäurehydrat die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali nicht austreiben, aber beim Schmelzen der Tantalsäure mit kohlensaurem Kali wird tantalsaures Kali gebildet. Die geschmolzene Masse löst sich aber, auch wenn man die Tantalsäure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali so lange glüht, dafs die schmelzende Masse eine

klare Flüssigkeit bildet, nicht klar in Wasser auf, und wenn man keinen grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kali und keine gehörige Hitze beim Schmelzen anwendet, so bleibt bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ein grofser Theil der Tantalsäure als saures tantalsaures Kali ungelöst, während sich neutrales oder basisches tantalsaures Kali auflöst. — Leitet man durch die Lösung des tantalsauren Kalis Kohlensäuregas, so scheidet sich sehr bald alle Tantalsäure als saures tantalsaures Kali vollständig aus. Dasselbe löst sich in feuchtem Zustande in Kalihydrat beim Erhitzen auf, bildet aber damit doch eine trübe Lösung.

Das Verhalten des Natronhydrats gegen Tantalsäure ist ein wesentlich verschiedenes von dem des Kalihydrats. Während das tantalsaure Kali in Lösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali löslich ist, ist das tantalsaure Natron in Lösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron, wenn diese nicht zu verdünnt sind, ganz unlöslich. — Wenn man geglühte Tantalsäure oder auch Tantalsäurehydrat in schmelzendes Natronhydrat bringt, so findet bei der Verbindung eine sehr lebhafte Feuererscheinung statt; jedes Klümpchen der in das Natronhydrat gestreuten Säure scheint förmlich zu brennen. Diese Erscheinung findet aber nur statt, wenn das schmelzende Natronhydrat bis zum Rothglühen erhitzt ist. Bei geringerer Hitze, wenn das Natronhydrat nur gerade bis zum Schmelzen gebracht wird, kann die Feuererscheinung nicht bemerkt werden. Man bekommt durch das Schmelzen keine klare, sondern eine undurchsichtige trübe Masse; es bildet sich bei längerem Schmelzen ein unauflöslicher Bodensatz, der in keinem Ueberschufs des Alkalis auflöslich ist. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses das überschüssige Natron auf, und es bleibt ein weifser Bodensatz ungelöst. Die abgegossene Natronauflösung enthält keine Spur von Tantalsäure, wenn nicht zu viel Wasser angewandt wird. Uebergiefst man aber, nach Entfernung der Natronauflösung, das Ungelöste mit neuem Wasser, so löst es sich darin auf, und man erhält eine Auflösung von tantalsaurem Natron; wird diese aber mit der zuerst erhaltenen Natronauflösung vermischt, so trübt sie sich sogleich, und es scheidet sich tantalsaures Natron ab. Geschieht die Vermischung äufserst langsam und vorsichtig, so kann man Krystalle des tantalsauren Natrons erhalten, welche sich an den Wänden des Gefäfses absetzen.

Dampft man die Lösung ein wenig ein, so bekommt man beim Erkalten das neutrale Salz, doch niemals in grofsen Krystallen. Es gehört eine gewisse, obgleich sehr geringe, Menge von freiem Natronhydrat dazu, um das Salz in neutralem Zustand zu erhalten. Denn wäscht man das Ungelöste mit kaltem Wasser ab, so dafs es sich darin auf-

zulösen anfängt, so bekommt man nach der Lösung des Rückstandes nie deutliche Krystalle, sondern nur pulverförmige Massen, die aus etwas saurem tantalsaurem Natron bestehen. Das neutrale Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, löslicher in kochendem; wird die Lösung abgedampft, so scheidet sich aus der Lösung nach und nach ein in Wasser unlösliches saures tantalsaures Natron ab.

Wird das neutrale tantalsaure Natron erhitzt auch nur bis zu 100°, oder auch noch unter dieser Temperatur, so fängt es an, sich in ein unlösliches saures tantalsaures Natron und in Natronhydrat zu verwandeln; aber die Zersetzung ist keine vollkommene. Behandelt man das bei dieser Temperatur getrocknete Salz mit Wasser, so bleibt sehr viel saures tantalsaures Natron ungelöst, aber das aufgelöste Natronhydrat enthält viel Tautalsäure als neutrales oder als basisches Salz. Glüht man das bei 100° getrocknete Salz, so verliert es wiederum Wasser, aber eine weit geringere Menge; aber beim Glühen fängt das Natronhydrat an, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen.

Die Umwandlung des Natronhydrats in kohlensaures Natron kann sehr beschleunigt werden, wenn man das bei 100° getrocknete Salz in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht. Aber bei stärkerem Glühen findet eine Wechselwirkung zwischen dem sauren tantalsauren und dem kohlensauren Natron statt, und je nach der Temperatur, welche man beim Glühen anwendet, nimmt dabei das Gewicht um etwas zu oder ab, indem bei höherer Temperatur Kohlensäure ausgetrieben, bei mehr niedriger aber wieder aus dem kohlensauren Ammoniak aufgenommen wird. Nach dem starken Glühen löst sich durch Wasser kohlensaures Natron auf (gewöhnlich den dritten Theil des in dem neutralen Salze vorhandenen Natrons enthaltend), das noch eine sehr kleine Menge von tantalsaurem Natron enthält, und ungelöst bleibt ein saures tantalsaures Natron. — Setzt man das neutrale tantalsaure Salz dem Weifsglühen aus, so sintert es dadurch stark zusammen, schmilzt aber nicht, und verliert auch nicht den ganzen Wassergehalt; aber das entstandene Natronhydrat läfst sich aus dem sauren tantalsauren Natron nur durch eine längere Digestion mit Wasser ausziehen.

Wird durch die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons Kohlensäure geleitet, so scheidet sich sämmtliche Tantalsäure als ein saures tantalsaures Natron aus, es bildet sich ein dicker Niederschlag von sehr voluminöser Beschaffenheit, der im Aeufseren der gefällten Thonerde nicht unähnlich ist; nach dem Trocknen bildet er feste Stücke von grofser Härte, von Perlmutterglanz auf den Bruchflächen, dem lichten Fichtenharze ähnelnd.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird ebenfalls die ganze Menge der Tantalsäure gefällt, und ein Niederschlag von ähnlicher

Beschaffenheit gebildet. — Leitet man durch die Lösung des tantalsauren Natrons Schweflichtsäuregas, so wird schon durch die ersten Blasen des Gases ein voluminöser Niederschlag von reinem Tantalsäurehydrat bewirkt, das beim Glühen den Wassergehalt unter Lichterscheinung verliert.

Beim Schmelzen treibt die Tantalsäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron schwerer aus, als aus dem kohlensauren Kali, und nur durch längeres Erhitzen mit Hülfe des Gebläses kann man es dahin bringen, dafs in der flüssigen Masse nichts Ungelöstes mehr zu entdecken ist, und nur dann zeigt auch der geschmolzene Kuchen nach dem Erkalten eine vollkommene Gleichartigkeit. — Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sie sich nicht vollständig auf, sondern hinterläfst eine grofse Menge saures tantalsaures Natron, auch wenn das Schmelzen sehr lange fortgesetzt worden ist. Zuerst löst Wasser aus der geschmolzenen Masse fast nur kohlensaures Natron auf, und die Auflösung enthält sehr wenig tantalsaures Natron, das in einer Auflösung von kohlensaurem Natron nicht ganz so unlöslich ist, wie in einer Auflösung von Natronhydrat. Aber auch nach Abgiefsen der Lösung des kohlensauren Natrons löst sich das ungelöste tantalsaure Natron nicht vollständig in Wasser auf, wie bei Anwendung von Natronhydrat, sondern es bleibt viel saures tantalsaures Natron ungelöst.

Mit dem Ammoniak bildet die Tantalsäure keine neutrale Verbindung, sondern nur saure Salze, und diese können nicht unmittelbar durch Behandlung der Tantalsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten werden. Aus ihren sauren Lösungen wird die Tantalsäure vollständig durch Ammoniak gefällt. In der Lösung des neutralen tantalsauren Natrons wird durch Ammoniak keine Fällung erzeugt, und nach langem Stehen auch nur ein geringer Niederschlag.

Wird aber die Auflösung eines tantalsauren Alkalis mit Chlorammonium oder mit einem anderen ammoniakalischen Salze, wie z. B. schwefelsaurem Ammoniak versetzt, so wird nach sehr kurzer Zeit die Tantalsäure gänzlich aus der Auflösung gefällt. Wenn die Lösung des tantalsauren Alkalis freies Alkali, namentlich Kali, enthält, so wird dadurch die Bildung des Niederschlags, auch wenn die gehörige Menge des ammoniakalischen Salzes hinzugesetzt ist, verzögert, erfolgt aber doch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch bisweilen sehr spät. Bei einem Ueberschufs des Salmiaks senkt sich der Niederschlag gut und läfst sich gut filtriren. Derselbe besteht aus einem sauren tantalsauren Ammoniak. Wird er aus einer Lösung von tantalsaurem Kali durch Chlorammonium gefällt, so enthält er neben dem sauren tantalsauren Ammoniak auch noch saures tantalsaures Kali. Enthält die Auflösung des tantalsauren Alkalis kohlensaures Kali oder

kohlensaures Natron, und zwar so viel, dafs in der verdünnten Auflösung durch kohlensaures Natron keine Fällung entstehen kann, so wird in einer solchen Auflösung durch Chlorammonium kein Niederschlag erzeugt. Man mufs alsdann lange kochen, um das kohlensaure Alkali zu zersetzen, oder wenigstens Alles lange stehen lassen, wenn eine Fällung sich zeigen soll. Setzt man zu dem Niederschlage, der durch Chlorammonium entstanden ist, kohlensaures Alkali, so wird er aufgelöst, entsteht aber bei längerem Stehen, wenn genug Chlorammonium vorhanden war, von selbst wieder, und die Tantalsäure wird dann ganz gefällt.

Durch Schwefelammonium wird die Tantalsäure nicht verändert.

Die Auflösungen der neutralen tantalsauren Salze, namentlich die des tantalsauren Natrons, bringen in Auflösungen fast aller neutralen Salze der nicht alkalischen Oxyde Niederschläge hervor, die fast alle in Wasser unlöslich sind. Die Fällungen sind neutral, wenn ein Ueberschufs des zu fällenden Salzes angewandt wird; die gefällten tantalsauren Salze sind aber etwas sauer bei Anwendung eines Ueberschusses des tantalsauren Natrons. Sie enthalten fast alle Krystallwasser. Nach dem Glühen, wobei einige derselben eine Lichterscheinung zeigen, werden sie schwer durch Säuren zersetzbar; sie können aber dann durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zerlegt werden. Giebt das Metalloxyd mit Schwefelsäure eine lösliche Verbindung, so ist diese in der Lösung enthalten, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird. Ist aber das Metalloxyd eine schwache Base, so ist die ungelöste Tantalsäure nicht ganz frei davon. So geben die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Tantalsäure mit dem Eisenoxydul (Tantalit) durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nach der Behandlung mit Wasser eine Tantalsäure, die Eisenoxyd enthält. Durch Digeriren der nicht geglühten Verbindungen der Tantalsäure mit schwachen Basen mit concentrirter Schwefelsäure hingegen bewirkt man eine vollständigere Trennung.

In der Lösung des neutralen tantalsauren Natrons erzeugt Chlorbaryum einen voluminösen flockigen Niederschlag, der durch Stehen sich nicht verändert. Beim Glühen des Salzes zeigt sich eine lebhafte Lichterscheinung.

Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia giebt zuerst eine flockige voluminöse Fällung, die aber durch Stehen dicht und krystallinisch wird. Beim Glühen zeigt sich keine Lichterscheinung.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der lufttrocken gelblich ist. Durch Trocknen wird er gelber, braun und endlich bei 100° schwarz. —

Das tantalsaure Silberoxyd ist vollständig in Ammoniak löslich. Durch Salpetersäure wird es zersetzt; das Silberoxyd löst sich auf und der gröfste Theil der Tantalsäure scheidet sich flockig aus. Ist das Salz frisch gefällt worden, und kocht man das Ganze, so wird der Niederschlag gelblich, endlich braun und ist dann in Ammoniak nicht mehr löslich. Setzt man zuerst zu dem Niederschlage sehr wenig Ammoniak, so wird er braun; nur durch mehr Ammoniak erfolgt eine vollständige Auflösung.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird ein voluminöser Niederschlag von grünlich gelber Farbe gefällt, der Aehnlichkeit mit dem Nickeloxydhydrat hat. Beim Trocknen wird er kastanienbraun, giebt aber beim Zerreiben ein lichteres Pulver. Durch Erwärmen wird der Niederschlag schwarz. Eine Auflösung von Quecksilberoxyd erzeugt keine Fällung; enthält das tantalsaure Natron eine sehr geringe Menge von freiem Natron, so entsteht eine rothbraune Fällung von Oxychlorid des Quecksilbers.

Die Lösungen neutraler Salze der Alkalien erzeugen in der Lösung der neutralen tantalsauren Alkalien, namentlich in der des neutralen tantalsauren Natrons nach einiger Zeit Fällungen, die aus sauren tantalsauren Alkalien bestehen, indem dem tantalsauren Alkali durch diese Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung Alkali entzogen wird, was bei der reinen Lösung erst durch Eindampfen geschieht. Solche Fällungen entstehen durch Lösungen von neutralem schwefelsaurem Kali und Natron, von salpetersaurem Kali und Natron, von Chlorkalium und Chlornatrium.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bringen in den Auflösungen der tantalsauren Alkalien keinen Niederschlag hervor.

In der Auflösung der neutralen tantalsauren Alkalien bewirkt Gerbsäure keinen Niederschlag. Wenn indessen dann Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der für die Tantalsäure charakteristisch ist. Es erzeugt sich dieser gefärbte Niederschlag, sowohl wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaafs von Chlorwassersoffsäure fast ganz aufgelöst ist, als wenn durch Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure ein dicker weifser Niederschlag von Tantalsäure gefällt ist. Ist sehr wenig Tantalsäure in der Flüssigkeit vorhanden, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Freie Alkalien lösen die Fällung auf.

Tantalsaures Alkali, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, giebt, wenn man metallisches Zink hinzufügt, keine blaue Farbe, und erst nach einem grofsen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure kann man geringe Andeutungen davon wahrnehmen. Auch nach einem Zusatze

von Schwefelsäure entsteht keine, oder auch nur eine sehr undeutliche blaue Farbe. Wenn man aber Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure löst, und darauf Wasser und metallisches Zink hinzufügt, so erhält man eine schöne blaue Farbe. Die blaue Farbe geht auch nach längerer Zeit nicht ins Braune über, aber die blaue Säure wird bald wieder weifs. Auch wenn Tantalchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zur Auflösung wenig Wasser hinzugefügt wird, entsteht darin durch Zink die blaue Farbe; sie entsteht aber nicht beim Zusetzen von vielem Wasser, und dann kann selbst Schwefelsäure sie nicht recht deutlich hervorbringen.

Man erhält auch die blaue Oxydationsstufe des Tantals, wenn man Tantalsäure in saurem schwefelsaurem Ammoniak durch Schmelzen zu einem klaren Syrup auflöst, denselben in wenig Wasser oder Chlorwasserstoffsäure löst und dann metallisches Zink hinzufügt. Auch diese blaue Farbe verschwindet allmälig, geht dabei aber ebenfalls nie ins Braune, sondern ins Rothe über. — Auch durch Schmelzen des Tantalfluorkaliums (nicht aber des Tantalfluornatriums) in einem Platinlöffelchen erhält man eine blaue Masse.

Erhitzt man die Tantalsäure in starkem Kohlenfeuer, während man Wasserstoffgas darüber strömen läfst, so bleibt sie weifs.

Behandelt man die Tantalsäure in starkem Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas, so wird sie schwach grau, und es verflüchtigen sich Spuren von Schwefel, ohne dafs man aber dabei erzeugtes Wasser bemerkt; es bilden sich nur Spuren von Schwefeltantal. Dieses erhält man rein, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über Tantalsäure bei einer Temperatur leitet, welche dem Weifsglühen sich nähert. Es ist von grau schwarzer Farbe; reibt man es aber in einem Mörser von Achat, so wird es stark metallisch glänzend und von deutlich messinggelber Farbe. Man erhält dasselbe auch, wenn man Tantalchlorid in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt; bei gewöhnlicher Temperatur findet fast gar keine Einwirkung statt. Beide Arten des Schwefeltantals werden durch Chlorgas zersetzt, doch ersteres, das durch Weifsglühen erhaltene, erst bei erhöhter Temperatur, letzteres schon gröfstentheils bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich dabei Tantalchlorid und Chlorschwefel. Das Schwefeltantal ist ein guter Leiter der Elektricität; es wird von Chlorwasserstoffsäure oder von verdünnter Schwefelsäure auch beim Kochen nicht angegriffen, wohl aber von Salpetersäure oder von Königswasser, wodurch es beim Kochen gleichmäfsig aber sehr langsam oxydirt wird zu Tantalsäure und Schwefelsäure, ohne dafs sich Schwefel abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure greift das Schwefeltantal auch beim Erhitzen bis zum Verdampfen der Schwefelsäure nur sehr langsam an. Fluorwasserstoffsäure zersetzt das Schwefel-

tantal nur sehr wenig, und auch selbst ein Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure kann keine vollständige Lösung des Schwefeltantals bewirken. Durch Glühen beim Zutritt der Luft verwandelt sich das Schwefeltantal in Tantalsäure. Durch Kochen mit Schwefelkalium wird es nicht aufgelöst. Schmelzt man es mit Kalihydrat, so bildet sich Schwefelkalium und tantalsaures Kali. Schmelzt man es mit einer Mengung von Schwefel und von kohlensaurem Natron, so wird nur Schwefelnatrium und tantalsaures Natron gebildet; wenn das Schmelzen nicht bei starker Hitze geschieht, so bleibt viel von dem Schwefeltantal unzersetzt.

Wird tantalsaures Natron durch starkes Kohlenfeuer zur starken Rothgluth gebracht, während ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so bleibt es weifs; aber das Natron wird in Schwefelnatrium verwandelt und läfst sich durch Wasser von der unzersetzten Tantalsäure trennen.

Die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons bläut geröthetes Lackmuspapier. Sie färbt das Curcumapapier bräunlich, aber nach 24 Stunden verschwindet diese Bräunung. Wird die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so verändert sie das Curcumapapier nicht. Tantalchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst, färbt das Curcumapapier sehr schwach bräunlich.

Vor dem Löthrohre verändert sich die Tantalsäure nicht. In Phosphorsalz löst sie sich in grofser Menge zu einem klaren farblosen Glase auf. In der inneren Flamme erleidet dasselbe keine Veränderung. Nach einem äufserst starken Zusatz von Tantalsäure, und nur nach sehr langem Blasen nimmt es eine äufserst schwach hellgelbe Farbe an, die indessen sehr wenig bemerkbar ist, und beim Erkalten verschwindet. Ein Zusatz von Eisenvitriol macht die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. — Mit Borax giebt die Tantalsäure, wenn sie in kleiner Menge darin aufgelöst wird, auf Platindraht ein klares farbloses Glas, das auch nicht unklar geflattert werden kann. Setzt man eine gröfsere Menge von Tantalsäure zu dem Boraxglase, so wird dieselbe klar aufgelöst, aber das Glas kann unklar geflattert werden. Durch anhaltendes Blasen kann aber das emailweifse unklar geflatterte Glas wiederum klar werden, und beim Erkalten klar bleiben. Durch einen gröfseren Zusatz von Tantalsäure zum Boraxglase wird das Glas unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe desselben nicht verändert. — Mit Soda auf Kohle zusammengeschmolzen, bewirkt die Tantalsäure ein Brausen, schmilzt nicht zu einer Perle, und kann nicht reducirt werden. Man findet eine geringe Einmengung von Zinnoxyd in der Tantalsäure, wenn man dieselbe im Reductionsfeuer mit Soda auf Kohle behandelt; durch Abschlämmen der Kohle und der nicht reducirten Tantalsäure erhält man metalli-

sches Zinn. Es ist hierbei aber nothwendig, zur Soda eine geringe Menge von Borax zu setzen.

Die Tantalsäure unterscheidet sich also von allen Oxyden, von denen im Vorhergehenden gehandelt worden ist, dadurch, daſs sie geglüht in Chlorwasserstoffsäure und in concentrirter Schwefelsäure auch beim Erhitzen ganz unlöslich ist, so wie durch das Verhalten beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und beim Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel. Die meiste Aehnlichkeit hat die geglühte Tantalsäure mit der geglühten Titansäure. Von dieser aber unterscheidet sich die Tantalsäure nicht nur durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, sondern auch dadurch, daſs die geglühte Titansäure, fein gepulvert, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali eine geschmolzene Masse bildet, die in vielem Wasser von gewöhnlicher Temperatur ganz auflöslich ist, wenn das Schmelzen nur hinlänglich lange Zeit gedauert hat.

Hat man aber ein Gemenge von Tantalsäure und Titansäure zu untersuchen, so ist es oft schwer, die Gegenwart von beiden Säuren richtig zu erkennen. Vor dem Löthrohre mit Flüssen behandelt, zeigt dieses Gemenge vorzüglich nur die Reactionen der Titansäure, und es ist leicht möglich, die Gegenwart bedeutender Mengen von Tantalsäure zu übersehen. Schmelzt man ein solches Gemenge mit saurem schwefelsaurem Kali im Platintiegel und behandelt die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so löst sich die Titansäure auf, während die Tantalsäure ungelöst bleibt, welche dann nach dem Auswaschen vor dem Löthrohr untersucht werden kann. Schmelzt man aber das Gemenge mit Kalihydrat im Silbertiegel, so löst sich ebenfalls die geschmolzene Masse nicht vollständig in Wasser auf, indem dann der gröſste Theil der Titansäure ungelöst zurückbleibt. Die unzweideutigste Art hingegen, sich von der Gegenwart der Titansäure in der Tantalsäure zu überzeugen, ist folgende: Man mengt sie mit einem groſsen Ueberschuſs von reinem Zucker, und glüht das Ganze, wodurch man ein Gemenge der metallischen Säuren mit vieler Kohle erhält. Man legt dies in eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und bringt auch vor das Gemenge reine aus Zucker bereitete Kohle. Die Glasröhre wird in einen Ofen gelegt, in welchem sie bis zum Glühen erhitzt werden kann. Ueber das kalte und darauf erhitzte Gemenge leitet man zuerst einen Strom von sehr gut getrocknetem Kohlensäuregas, um alle atmosphärische Luft und Feuchtigkeit zu entfernen, läſst die Röhre erkalten, leitet nun sehr gut getrocknetes Chlorgas längere Zeit über das Gemenge, und bringt dann zuerst die Schicht der reinen Kohle zum Glühen, und darauf das Gemenge der metallischen Säure mit Kohle. Es bildet sich nur gelbes Tantalchlorid von festem Aggregat-

zustande, wenn die Tantalsäure rein war; enthielt sie indessen Titansäure, so wird zu gleicher Zeit auch flüssiges Titanchlorid gebildet, das durch die Eigenschaft, an der Luft sehr stark zu rauchen, sich charakterisirt.

Enthielt die Tantalsäure Zinnoxyd, dessen Gegenwart man übrigens schon durch das Löthrohr in derselben entdecken kann (S. 477), so bleibt, wenn sie mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen ist, dasselbe mit der Tantalsäure ungelöst, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird. Wird das Ungelöste mit Schwefelammonium digerirt, so löst sich die Tantalsäure nicht auf, das Zinnoxyd aber wird als Schwefelzinn aufgelöst, und kann aus der Auflösung durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure erhalten und durch Glühen beim Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandelt werden. Sicherer ist es aber, die Säure mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron in einem kleinen Porcellantiegel zu schmelzen. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sich das entstandene Schwefelzinn, die Tantalsäure bleibt als tantalsaures Natron ungelöst, da die Lösung noch kohlensaures Natron enthält. Man darf das Ungelöste entweder nicht, oder nur mit einer Lösung von kohlensaurem Natron auswaschen. — Wird eine Tantalsäure, die Zinnoxyd enthält, mit Kohle und Chlorgas auf die oben angeführte Weise behandelt, so erhält man neben festem Tantalchlorid flüssiges Zinnchlorid, das auch an der Luft raucht, aber nicht so stark wie Titanchlorid.

Die Gegenwart von organischen Säuren kann das Verhalten der Tantalsäure gegen Reagentien mannigfach verändern. Durch flüchtige organische Säuren, wie durch Essigsäure und Bernsteinsäure wird die Tantalsäure aus der Lösung der tantalsauren Alkalien gefällt. Durch Oxalsäure und durch saures oxalsaures Kali wird darin sogleich keine Fällung erzeugt, jedoch nach einiger Zeit. Durch Kochen mit einem Ueberschuſs von Oxalsäure wird die Tantalsäure fast ganz gelöst. Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure bewirken keine Niederschläge in den Lösungen der tantalsauren Alkalien. Es erscheint auch kein Niederschlag, wenn die Lösungen darauf mit Ammoniak übersättigt werden. In einer Lösung der tantalsauren Alkalien, welche durch Weinsteinsäure auch nur schwach sauer gemacht ist, erfolgt durch Kaliumeisencyanür kein Niederschlag. Nach längerer Zeit setzt sich eine weiſse Fällung von Weinstein ab, und in der überstehenden Flüssigkeit bildet sich durch den Zutritt der Luft Berlinerblau. Auch durch Kaliumeisencyanid erfolgt keine Fällung, wenn die Lösung des tantalsauren Alkalis durch Weinsteinsäure sauer gemacht ist.

Wenn Tantalsäure durch Oxalsäure gefällt wird, so nimmt durch

Galläpfeltinctur die weifse Fällung erst spät eine gelbe Farbe an. Werden die Lösungen der tantalsauren Alkalien durch Weinsteinsäure, durch Traubensäure oder durch Citronensäure sauer gemacht, so erzeugt Galläpfeltinctur keinen Niederschlag. Auch wenn man aus tantalsauren Alkalien vermittelst Chlorwasserstoffsäure eine weifse Fällung von Tantalsäure bewirkt hat, dann Weinsteinsäure und endlich Galläpfeltinctur hinzufügt, so bleibt der Niederschlag anfangs ganz weifs; erst nach mehreren Tagen nimmt er die lichtgelbe Farbe der gerbsauren Tantalsäure an.

Das Tantalchlorid löst sich in wasserfreiem Alkohol auf. In der alkoholischen Lösung wird die Tantalsäure durch Schwefelsäure nicht gefällt, auch nicht, wenn sie aufgekocht wird. Die Fällung geschieht erst dann, wenn nach einem Zusatz von Wasser durch Erhitzen der gröfste Theil des Alkohols verflüchtigt ist.

Wird die alkoholische Lösung des Tantalchlorids der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Alkohol und Chlorwasserstoffsäure und es bleibt eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche wohl gröfstentheils aus Tantalsäure-Aether besteht.

XLV. Niob. Nb.

Das Niob, wenn es aus den Verbindungen des Niobfluorids oder des Unterniobfluorids mit alkalischen Fluormetallen vermittelst Natriums dargestellt worden ist, bildet ein schwarzes Pulver, wie das metallische Tantal, das die Elektricität leitet, und von den Reagentien etwas leichter angegriffen wird, als dieses.

Schon durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird etwas Niob aufgelöst, und aus der Lösung kann eine geringe Menge von Unterniobsäure durch Ammoniak gefällt werden. Und wenn das metallische Niob unmittelbar nach der Bereitung und dem Auswaschen noch feucht mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird, so kann es sich unter Wasserstoffgasentwicklung gänzlich in der Säure lösen; die farblose Lösung giebt mit Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag von schwach bräunlicher Farbe, der aber aufs Filtrum gebracht beim Auswaschen sich oxydirt und rein weifs wird. Die chlorwasserstoffsaure Lösung, in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt, behält lange die Eigenschaft, durch Ammoniak einen bräunlichen Niederschlag zu geben; endlich aber setzt sich aus der Lösung Unterniobsäure als weifser Niederschlag ab, und die Lösung enthält kein Niob mehr gelöst. In Salpetersäure ist das Niob auch beim Erhitzen nicht löslich; eben so wenig auch in Königswasser. Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Niob aufgelöst; die Lösung hat eine bräunliche Farbe; vermischt man sie aber mit vielem

Wasser, so wird sie farblos; übersättigt man sie mit Ammoniak, so erhält man einen voluminösen weifslichen Niederschlag, der aber einen starken Stich ins Bräunliche hat. Fluorwasserstoffsäure erwärmt sich mit metallischem Niob; beim Erhitzen löst sie dasselbe unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Weit leichter aber erfolgt die Auflösung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure. Auch durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat löst sich das Niob langsam zu unterniobsaurem Kali auf. Schneller geschieht diese Umwandlung, wenn man es mit kohlensaurem Kali schmelzt. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird das Niob oxydirt, und bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Unterniobsäure ungelöst zurück.

Wird das metallische Niob beim Zutritt der Luft geglüht, so oxydirt es sich unter lebhafter Feuererscheinung leichter und schneller als das metallische Tantal, und bildet immer nur Unterniobsäure. Wird das metallische Niob der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so findet zwar bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, aber bei einer sehr geringen äufseren Erwärmung erglüht es im Chlorgase, das mit grofser Heftigkeit absorbirt wird. Es bilden sich dabei zwei Chlorverbindungen des Niobs, eine flüchtigere gelbe von dichterer Beschaffenheit, und eine weit weniger flüchtige weifse, sehr voluminöse. Erstere erzeugt sich, wenn das Chlorgas in grofser Menge dem Metall hinzugefügt wird; letztere aber, wenn geringere Mengen davon mit dem Metall in Berührung kommen. Ist das weifse Unterniobchlorid einmal gebildet, so kann es durch Erhitzen in Chlorgas nicht mehr in das gelbe Niobchlorid verwandelt werden.

Das specifische Gewicht des metallischen Niobs ist (in seinem noch nicht vollkommen reinen Zustande) zwischen 6,27 bis 6,67.

Wird Ammoniakgas über Niobsäure und über Unterniobsäure bei starkem Rothglühen geleitet, so erzeugt sich unter Bildung von Wasser Stickstoffniob, wenn Niobsäure, und Unterstickstoffniob, wenn Unterniobsäure angewandt worden. Letztere wird leichter als erstere zersetzt. Reiner bekommt man diese Verbindungen, wenn man Ammoniakgas über Niobchlorid und über Unterniobchlorid leitet, während dieselben erhitzt werden. Beide bilden Pulver von ganz schwarzer Farbe, sie zeigen beim Reiben zwar keinen, oder einen nur zweideutigen metallischen Glanz, sind aber sehr gute Leiter der Elektricität. Die Zersetzung der Säuren erfolgt ungleich rascher, wenn man Cyangas über sie leitet; es bilden sich dann aber Verbindungen, die neben Stickstoff auch noch Cyan enthalten, das mit dem Metall verbunden ist. — Die Stickstoffverbindungen des Niobs entwickeln mit Kalihydrat zusammengeschmolzen sehr viel Ammoniak; sie werden von Salpetersäure und von Königswasser auch beim Kochen nicht ange-

griffen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Gemisch von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure.

Unterniobsäure. Nb^2O^3 *).

Diese Säure ist in allen in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien enthalten, und wird auch durch Zersetzung des weifsen Unterniobchlorids vermittelst Wasser erzeugt. Sie hat eine weifse Farbe, durch Erhitzen wird sie gelb, aber nach dem Erkalten ist sie so weifs wie zuvor. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Tantalsäure; die Farbe der erhitzten Niobsäure ist indessen nicht immer von gleich gelber Farbe; manchmal ist dieselbe heller, manchmal dunkler. Es mag dies von den verschiedenen Dichtigkeiten der Säure abhängen. Ist die Unterniobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, so zeigt sie gewöhnlich, auch wenn sie vollkommen von der Schwefelsäure befreit ist, im Allgemeinen eine mehr blafsgelbe Farbe beim Erhitzen. Ist die Unterniobsäure durch Ammoniak gefällt worden, so bildet sie nach dem Glühen zusammenhängende Stücke von starkem Glanze, auf ähnliche Weise wie die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure. Glüht man die Unterniobsäure in einem offenen Platintiegel, so wird sie während des Glühens oft etwas grau, indem die nicht verbrannten Gasarten der Flamme eine sehr geringe Reduction auf der Oberfläche der Säure hervorbringen können; aber beim Zutritt der Luft auch während des Erkaltens oxydirt sich die Säure vollständig und wird ganz weifs.

Wird die Unterniobsäure durch Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wasser erhalten, so zeigt das erhaltene weifse Hydrat beim Glühen eine starke Lichterscheinung. Dasselbe findet auch statt, wenn das Hydrat der Säure aus den Lösungen ihrer alkalischen Salze durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden worden ist. Das durch Schwefelsäure abgeschiedene Hydrat zeigt diese Erscheinung nicht.

Das specifische Gewicht der Unterniobsäure kann wie das der Tantalsäure verschieden sein. Wird sie aus dem Unterniobchlorid durch Zersetzung vermittelst Wasser erhalten, so ist die erhaltene Säure amorph, und hat die Dichtigkeit 5,25. Wird das Unterniobchlorid aber lange Zeit der Luft ausgesetzt, so dafs die Feuchtigkeit derselben eine sehr langsame Zersetzung bewirkt, so erhält man durch Wasser eine krystallinische Säure von dem niedrigeren specifischen Gewichte 4,6 bis 4,7. Dieselbe Dichtigkeit erhält die amorphe Säure auch, wenn man sie einem lange anhaltenden Rothglühen oder einem Weifsglühen aussetzt. Dabei ist die dichtere Säure von weit voluminöserer Beschaffenheit als stark geglühte krystallinische.

*) Diese Säure ist früher Niobsäure von mir genannt worden.

Von anderer Dichtigkeit ist die Unterniobsäure, welche durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten wird. Sie hat ein specifisches Gewicht, das von 5,21 bis zu 6,13 und selbst bis zu 6,5 gehen kann. Je stärker sie geglüht worden, desto geringer ist ihre Dichtigkeit.

Das der Unterniobsäure entsprechende Chlorid wird erzeugt, wenn man Unterniobsäure oder auch Niobsäure mit Kohle innig mengt und das Gemenge bei Rothglühen einem Strome von trocknem Chlorgas aussetzt. Man erhält dabei gewöhnlich flüchtige Chloride von festem Aggregatzustande, aber von sehr ungleicher Beschaffenheit, ein weifses und ein gelbes, von denen das erstere der Unterniobsäure, das letztere der Niobsäure entspricht. Dieses ist flüchtiger als das weifse Unterniobchlorid, und durch Erhitzen in einem Chlorstrome können beide Chloride daher annähernd von einander getrennt werden. Man kann indessen das Unterniobchlorid allein, frei oder fast frei von gelbem Niobchlorid erhalten, wenn man die Säuren des Niobs mit einer nicht zu grofsen Menge von Kohle mengt, das Gemenge erst in einem Strome von trocknem Kohlensäuregas, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, stark glüht, und dann in einem Strome von Chlorgas der stärksten Hitze aussetzt, welche das Glasrohr ertragen kann. Wegen der sehr voluminösen Beschaffenheit des Unterniobchlorids mufs bei der Bereitung desselben ein weites Glasrohr und nur eine geringe Menge des Gemisches der Säuren mit Kohle angewendet werden.

Das Unterniobchlorid ist von ganz weifser Farbe, es nimmt ein grofses Volumen ein, ist unschmelzbar, und schwerer flüchtig, als das Tantalchlorid. An der Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoffgas aus, zerfliefst aber nicht. Uebergiefst man es in frisch bereitetem Zustande mit Wasser, so zischt es, und zerfällt dadurch in Unterniobsäure und in Chlorwasserstoffsäure, welche letztere aber in der Quantität, in welcher sie erzeugt ist, nichts von jener auflöst. Sie bildet damit ein milchichtes Gemenge; beim Kochen scheidet sich aber das Unterniobsäurehydrat als käsige Flocken, ähnlich dem Chlorsilber, aus. Wird das Unterniobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure kalt behandelt, so löst es sich nicht darin auf, und gerinnt damit nicht zu einer Gallerte. Wird die Masse mit Wasser übergossen, so bleibt die Unterniobsäure ungelöst, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur sehr wenig von derselben. Wird hingegen das Unterniobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird es zwar ebenfalls von derselben nicht aufgelöst, und gerinnt auch nicht zu einer Gallerte, aber beim Verdünnen mit Wasser löst sich Alles auf, und die Unterniobsäure wird aus der Auflösung selbst nicht durch Kochen gefällt.

Das Unterniobchlorid läfst sich, wenn es einmal gebildet ist, durch

Behandlung mit mehr Chlorgas, auch beim Erhitzen, nicht in Niobchlorid verwandeln.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Unterniobchlorid bei gelindem Erwärmen vollkommen klar; die Auflösung trübt sich nicht durch starkes Kochen. Wird die Auflösung mit kaltem Wasser verdünnt, so bleibt sie vollkommen klar, aber durch Kochen trübt sie sich, und die Unterniobsäure wird vollkommen aus der Auflösung gefällt. — Setzt man Schwefelsäure zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Unterniobchlorids, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung, und durch Kochen wird alle Unterniobsäure gefällt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus den Auflösungen der unterniobsauren Alkalien die Unterniobsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Eine Auflösung von Kalihydrat löst schon bei gewöhnlicher Temperatur das Unterniobchlorid vollständig auf. Es ist auch in einer Lösung von kohlensaurem Kali auflöslich, wenn es damit gekocht wird.

Frisch gefällte oder überhaupt nicht geglühte Unterniobsäure löst sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure vollständig zu einem klaren Syrup auf. Wird derselbe nach dem Erkalten mit vielem Wasser übergossen, so ist er darin zu einer fast klaren Flüssigkeit auflöslich, die sich aber bald von selbst trübt, und mit der Zeit alle schwefelsaure Unterniobsäure fallen läfst. Durch Kochen geschieht dies sogleich.

Auch geglühte Unterniobsäure löst sich bisweilen durch Digeriren und Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken klaren Syrup auf, der auch in kaltem Wasser löslich ist. Wird jedoch diese Auflösung gekocht, so scheidet sich die Unterniobsäure als ein voluminöser Niederschlag vollkommen aus. War indessen die Unterniobsäure sehr stark geglüht, so ist sie fast gar nicht, auch nicht bei starkem Erhitzen, in concentrirter Schwefelsäure löslich. Aber mit schmelzendem saurem schwefelsaurem Ammoniak bildet auch die stark geglühte Niobsäure einen klaren Syrup, der beim Erkalten, wenn er nicht umgerührt wird, dickflüssig wird, aber durchsichtig bleibt. Wenn nicht zu viel freie Schwefelsäure angewandt wurde, so ist die Masse so steif, dafs sie beim Umkehren aus der Platinschale nicht herausfliefst. Wird aber die Masse umgerührt, so wird sie krystallinisch und undurchsichtig. Auch von selbst wird der klare Syrup nach längerer Zeit undurchsichtig, wodurch sich die Unterniobsäure von der Tantalsäure und auch von der Niobsäure unterscheidet. Beim Uebergiefsen des erkalteten klaren Syrups mit kaltem Wasser erfolgt zwar eine klare Lösung, aber sehr bald scheidet sich die Unterniobsäure aus; ganz vollständig indessen erfolgt diese Ausscheidung erst, wenn das

Ganze gekocht wird. Wird die Unterniobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, so löst sie sich leicht zu einer klaren Masse auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Behandlung mit Wasser, besonders mit kochendem, bleibt die Unterniobsäure, mit Schwefelsäure verbunden, ungelöst zurück. Selbst die dem Weifsglühen und dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesene Säure wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig aufgelöst, während unter gleichen Umständen bei der Niobsäure kleinere und bei der Tantalsäure gröfsere Mengen ungelöst zurückbleiben. Bisweilen ist die mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse nach dem Erkalten ganz krystallinisch.

Auch die geglühten unterniobsauren Salze werden durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien vollständig zersetzt und aufgelöst, wenn die Base mit Schwefelsäure eine im schmelzenden Salze lösliche Verbindung bildet. Im Allgemeinen löst sich die Unterniobsäure und ihre Salze nach dem Glühen weit leichter durch Schmelzen in den sauren schwefelsauren Alkalien auf, als die entsprechenden Verbindungen der Tantalsäure und der Niobsäure.

Die Unterniobsäure, wenn sie durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien erhalten worden ist, enthält Schwefelsäure, von welcher sie durch Glühen, am besten in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, befreit werden kann. Durch Auswaschen mit reinem Wasser läfst sie sich nur mit den gröfsten Schwierigkeiten davon befreien, leicht aber, wenn sie in feuchtem Zustande mit Ammoniak übergossen wird. Da indessen dasselbe eine wiewohl nur sehr geringe Menge der Säure auflöst, so wendet man statt desselben eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron an, worauf man dann die Säure mit einer sehr verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf dem Filtrum übergiefst.

Aus den Lösungen der unterniobsauren Alkalien kann man die Unterniobsäure bis auf geringe Spuren durch verdünnte Schwefelsäure fällen.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien ein dicker voluminöser Niederschlag hervorgebracht, man mag dieselben concentrirt oder verdünnt anwenden. Die filtrirte Flüssigkeit enthält, auch wenn man ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure angewandt hat, keine Unterniobsäure. Selbst wenn die Lösung bis zum Kochen erhitzt, aber nicht lange gekocht wird, löst sich keine Unterniobsäure auf. Durch eine Lösung von Kalihydrat im Uebermaafs wird der Niederschlag gelöst. — Es unterscheidet dieses Verhalten die Unterniobsäure von der Tantalsäure und von der Niobsäure.

Wenn indessen eine concentrirte Lösung eines unterniobsauren

Alkalis mit einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure sehr lange gekocht wird, so ist in der filtrirten Lösung Unterniobsäure zu entdecken. Wenn man krystallisirtes unterniobsaures Natron fein pulvert, dasselbe längere Zeit mit starker Chlorwasserstoffsäure kocht, und dann Wasser hinzufügt, so löst sich viel Unterniobsäure auf. Giefst man die Lösung vom Ungelösten ab, kocht dies wiederum mit Chlorwasserstoffsäure, und behandelt das Ganze mit Wasser, so kann man es endlich dahin bringen, die Unterniobsäure gänzlich aufzulösen. Wenn man das nicht geglühte unterniobsaure Natron mit vieler, aber nicht zu starker Chlorwasserstoffsäure lange kocht, so kann man eine sehr trübe opalisirende Lösung erhalten, die aber durch hinzugefügtes Wasser vollständig klar wird. Setzt man indessen noch mehr Wasser hinzu, und kocht das Ganze, so kann man die Unterniobsäure wiederum fällen, und zwar fast vollständig. Wird aber diese durch Kochen gefällte Unterniobsäure mit Chlorwasserstoffsäure wiederum gekocht, und dann Wasser hinzugefügt, so löst sich nur wenig von dieser Unterniobsäure auf.

Salpetersäure bringt in der Lösung der unterniobsauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur einen starken Niederschlag hervor. Durch Kochen löst sich derselbe nicht, auch nicht nach einem Zusatz von Wasser. Auch in einer sehr verdünnten Lösung des unterniobsauren Alkalis erscheint durch Salpetersäure eine Trübung. Wird krystallinisches unterniobsaures Kali, fein zerrieben, mit Salpetersäure gekocht, so ist in der filtrirten Flüssigkeit keine Unterniobsäure zu entdecken. Kocht man das Ungelöste, nachdem man die Salpetersäure abgegossen hat, mit Chlorwasserstoffsäure und setzt dann Wasser hinzu, so enthält die filtrirte Flüssigkeit Unterniobsäure, aber nicht so viel, als wenn das Salz nur mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden wäre.

Durch Phosphorsäure erhält man in concentrirten Lösungen des unterniobsauren Natrons einen Niederschlag, in verdünnten indessen nicht.

Arseniksäure bewirkt darin keine Fällung, auch nicht beim Kochen; eben so wenig eine Lösung von arsenichter Säure.

Durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure erfolgt sogleich ein dicker Niederschlag.

Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich in Fluorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Leichtigkeit auf. Wenn man aber auch eine rauchende Säure angewandt hat, so erhält man kein krystallinisches Fluorid. Wird die Lösung abgedampft und der Rückstand erhitzt, so stöfst er starke weifse Dämpfe aus, aber es bleibt nach dem Glühen viel Unterniobsäure zurück, welche heifs sehr stark gelb, aber nach dem Erkalten weifs erscheint.

Wird geglühte Unterniobsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, so wird sie darin nicht gelöst, verändert aber ihr Ansehen, und beim Glühen des abgedampften Rückstandes verflüchtigt sich eine geringe Menge von Unterniobfluorid. Wird geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich ohne äufsere Erhitzung Dämpfe von Unterniobfluorid, und vorgelegtes Wasser enthält Unterniobsäure, aber in geringer Menge. So wie man aber die Retorte erhitzt, hört die Entwicklung von Unterniobfluorid vollständig auf, und es destillirt nur Fluorwasserstoffsäure über. Durch den Einflufs der Schwefelsäure wird beim Erhitzen das Fluorid zersetzt, das sich bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hat.

Die Verbindungen des Unterniobfluorids mit Fluorkalium und Fluornatrium sind krystallinisch. Ihre Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Durch Schwefelsäure wird in den Lösungen keine Fällung hervorgebracht. Werden die Salze in Wasser gelöst, so trübt sich die Lösung, namentlich die des Kalisalzes, von selbst, die Trübung verschwindet aber sogleich durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Erst wenn durch Abdampfen die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, scheidet sich Unterniobsäure aus, die sich vollständig aber wieder löst, wenn noch weiter erhitzt wird. — In den Verbindungen des Unterniobfluorids mit Fluornatrium ist letzteres noch mit Fluorwasserstoff verbunden.

Die Verbindungen des Unterniobfluorids mit Fluorkalium schmelzen leicht, wenn sie im Platinlöffel erhitzt werden, und färben dabei die Flamme violett, wie Kalisalze überhaupt. Durch längeres Erhitzen werden sie unschmelzbar und hinterlassen einen Rückstand von blauer Farbe, der befeuchtetes Lackmuspapier bläut. Wird Unterniobsäure mit der Verbindung von Fluorkalium mit Fluorwasserstoff im Platinlöffel geschmolzen, so wird sie blau, wenn sie so lange damit erhitzt wird, dafs das Ganze unschmelzbar geworden ist. — Die Verbindungen des Unterniobfluorids mit dem Fluornatrium schmelzen beim Erhitzen im Platinlöffel nicht, rauchen dabei stark, und geben einen Rückstand von nicht blauer Farbe, der befeuchtetes Lackmuspapier bläut.

Wird geglühte Unterniobsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich darin zu einer klaren Masse auf, die auch in Wasser ganz auflöslich ist.

Durch Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali beim Rothglühen wird Kohlensäure ausgetrieben, und man erhält eine Masse, die gewöhnlich sich gänzlich in Wasser auflöst. Wenn eine zu geringe Hitze beim Schmelzen angewandt worden ist, kann eine geringe Menge der Unterniobsäure als saures Salz ungelöst bleiben.

Das Hydrat der Unterniobsäure, sowohl das durch Zersetzung des Chlorids erhaltene, als auch das durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali erhaltene, löst sich auch in trockenem Zustande in einer Lösung von Kalihydrat vollständig auf. Auch von einer Lösung des kohlensauren Kalis wird etwas, doch nicht eine sehr bedeutende Menge des Unterniobsäurehydrats, wenn es durch Schmelzung mit saurem schwefelsaurem Alkali erhalten worden, gelöst; es mufs aber mit derselben erhitzt und gekocht werden. Eine gröfsere Menge, ja fast alles löst sich in der Auflösung von kohlensaurem Kali auf, wenn das Hydrat der Säure aus dem Chlorid bereitet worden ist. Ein deutliches Brausen von weggehender Kohlensäure kann dabei nicht bemerkt werden.

Die Lösungen des unterniobsauren Kalis können in jeder Verdünnung gekocht werden, ohne dafs sich ein saures unlösliches Salz ausscheidet. Man kann selbst die Lösung bis zur Trocknifs abdampfen; nach Behandlung mit Wasser erhält man wiederum eine vollständige Lösung.

Leitet man durch die Lösungen des unterniobsauren Kalis Kohlensäuregas, so erhält man endlich nach langem Durchleiten einen voluminösen Niederschlag, der sich aber beim Auswaschen vollständig wieder löst; er besteht aus einer Verbindung von saurem kohlensaurem Kali mit basisch unterniobsaurem Kali.

Wenn man geglühte Unterniobsäure, oder ein saures unterniobsaures Salz, oder auch das Hydrat mit Natronhydrat schmelzt, so erhält man eine trübe undurchsichtige Masse, aus welcher Wasser nur Natronhydrat auflöst; die Auflösung enthält keine Unterniobsäure. Es bleibt ein weifser Bodensatz ungelöst, der sich in reinem Wasser vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, welche eine Auflösung von unterniobsaurem Natron ist, das in einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat sich nicht auflöst. Die Auflösung des unterniobsauren Natrons trübt sich daher sogleich, wenn sie mit der zuerst erhaltenen Natronauflösung vermischt wird. Wenn die Vermischung vorsichtig geschieht, so können in längerer Zeit Krystalle von unterniobsaurem Natron erhalten werden; gewöhnlich bekommt man sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit von geringer Gröfse.

Wenn Unterniobsäure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen wird, so wird durch längeres Schmelzen so viel Kohlensäure ausgetrieben, dafs dadurch ein basisches Salz entsteht. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses aus der geschmolzenen Masse zuerst nur kohlensaures Natron auf; durch neues Zusetzen von Wasser zu dem Ungelösten löst sich aber das unterniobsaure Natron vollständig auf, das in einer Auflösung von kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich ist. Aus der Auf-

lösung erhält man Krystalle von unterniobsaurem Natron. Die Auflösung derselben kann sehr lange der Luft ausgesetzt und gekocht werden, ohne sich zu trüben; man kann sie bis zur Trocknifs abdampfen, und den Rückstand im Wasserbade lange erhitzen, ohne dafs derselbe seine Auflöslichkeit verliert. — Ist jedoch die Unterniobsäure bei niedrigeren Temperaturen, oder kürzere Zeit mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so dafs aus letzterem nicht alle Kohlensäure ausgetrieben ist, die durch eine stärkere und längere Hitze verjagt werden könnte, so erhält man bei der Behandlung mit Wasser unlösliches saures unterniobsaures Natron.

Wenn man das Hydrat der Unterniobsäure mit einer Lösung von Natronhydrat erhitzt, so löst es sich zwar nicht darin auf; wenn man aber die überschüssige klare Natronlösung vom Ungelösten abgiefst, so ist dieses vollständig in heifsem Wasser löslich, und das unterniobsaure Natron kann durch Abdampfen krystallinisch erhalten werden.

Das krystallinische unterniobsaure Natron ist zwar schwer löslich, besonders in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und etwas leicht löslicher in kochendem Wasser; es ist indessen weit löslicher als das tantalsaure und niobsaure Natron. — Wird das krystallinische neutrale Natronsalz bis zu 100° erhitzt, so verliert es den gröfsten Theil des Krystallwassers, behält aber einen Theil hartnäckig zurück. Es löst sich nach diesem Erhitzen vollständig wiederum in Wasser auf, wodurch es sich wesentlich von dem tantalsauren Natron unterscheidet. Wird das Salz aber geglüht, so verwandelt es sich in ein saures Salz und in Natronhydrat, welches letztere seinen Wassergehalt gegen Kohlensäure vertauscht, wenn diese hinzutreten kann, namentlich, wenn das Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geschieht.

Leitet man durch die Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons Kohlensäuregas, so erhält man erst nach sehr langer Zeit und nach sehr langem Stehen des Ganzen einen voluminösen Niederschlag, der sich auswaschen läfst. Er besteht aus einem sehr sauren unterniobsauren Natron.

Setzt man zu einer chlorwasserstoffsauren Lösung der Unterniobsäure Ammoniak, so entsteht schon ein Niederschlag, ehe die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt ist. Nach Uebersättigung ist der Niederschlag sehr voluminös, und die Säure gänzlich gefällt. Wird die Fällung in feuchtem Zustand mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so löst sie sich beim Zusatz von Wasser wiederum auf.

Setzt man zu der Auflösung eines unterniobsauren Alkalis eine Auflösung von Chlorammonium, so entsteht nach einiger Zeit eine Fällung, aber wenn das Ganze auch noch so lange mit einem Uebermaafs von dem ammoniakalischen Salze in Berührung bleibt, so wird

die Unterniobsäure doch nur unvollständig gefällt. Auch wenn die Flüssigkeit längere Zeit gekocht wird, ist die Fällung der Unterniobsäure nicht vollständig. Durch Anwesenheit von kohlensaurem Kali und Natron wird die Fällung der Unterniobsäure durch Chlorammonium vollständig gehindert, und diese Basen lösen auch den durch Chlorammonium entstandenen Niederschlag der Niobsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Durch langes Kochen entsteht dann ein Niederschlag von Unterniobsäure, aber nur ein geringer.

Schwefelsaures Ammoniak verhält sich gegen die Auflösungen der unterniobsauren Alkalien wie Chlorammonium. Der Niederschlag besteht aus saurem unterniobsaurem Ammoniumoxyd, das aber noch eine sehr kleine Menge von saurem unterniobsaurem Alkali enthält.

Durch Schwefelammonium wird die Unterniobsäure nicht verändert.

In den Lösungen der neutralen unterniobsauren Salze der Alkalien, namentlich des Natronsalzes bringen Lösungen fast aller neutralen Salze der nicht alkalischen Oxyde Niederschläge hervor, die fast alle in Wasser unlöslich sind. Die Fällungen sind neutral, wenn ein Ueberschufs des zu fällenden Salzes angewandt wird; die gefällten unterniobsauren Salze sind indessen etwas sauer bei Anwendung eines Ueberschusses von unterniobsaurem Natron. Sie enthalten Krystallwasser. Nach dem Glühen werden sie schwer durch Säuren zersetzbar, und können dann nur durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien zerlegt werden. Sie verhalten sich also gerade so, wie die tantalsauren Salze (S. 473). Auch die Fällungen sind denen der Tantalsäure ähnlich.

In den Auflösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium werden weifse, in Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlösliche Niederschläge erzeugt.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Auflösung des unterniobsauren Natrons einen weifs gelblichen Niederschlag hervor, von dem sich durch Kochen etwas, aber nicht alles auflöst. Durch sehr wenig Ammoniak wird der Niederschlag braun, und durch mehr Ammoniak wird eine vollständige Auflösung bewirkt. Durch Trocknen wird er erst braun, und endlich schwarz.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des unterniobsauren Natrons einen gelb grünlichen Niederschlag hervor. Bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels senkt er sich leicht zu Boden. Lufttrocken wird er erst blaugrün und bildet feste Stücke, die auf dem Bruche glasglänzend sind; sie geben ein gelbgrünes Pulver. Im Wasserbade getrocknet wird dasselbe gelbroth, von der Farbe des Quecksilberoxyds.

Quecksilberchlorid erzeugt anfangs keine Fällung; mit der

Zeit gerinnt die Lösung aber zu einer Gallerte, wodurch sich die Unterniobsäure von der Tantalsäure unterscheidet, deren Natronsalz auch nach langer Zeit keine Gallerte mit Quecksilberchlorid giebt. — Bisweilen setzt sich etwas rothbraunes Oxychlorid des Quecksilbers ab.

Es werden in der Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons auch durch Lösungen alkalischer Salze Fällungen erzeugt. Durch schwefelsaures Natron entsteht ein starker Niederschlag, während schwefelsaures Kali keine oder nach langer Zeit eine geringe Fällung erzeugt. Eben so giebt eine Lösung von salpetersaurem Natron sogleich einen starken Niederschlag, während salpetersaures Kali erst nach langem Stehen einen Niederschlag erzeugt. Chlorkalium und Chlornatrium geben aber sogleich Fällungen.

Kaliumeisencyanür giebt in der Lösung des neutralen unterniobsauren Natrons keine Fällung. Macht man dieselbe etwas sauer, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag.

Kaliumeisencyanid bewirkt darin ebenfalls anfangs keine Veränderung; nach einiger Zeit entsteht aber eine gelblich weifse Fällung. Wenn man eine kleine Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so entsteht ein gelber Niederschlag.

Cyankalium bewirkt sogleich einen dicken weifsen Niederschlag.

In den neutralen Lösungen der unterniobsauren Alkalien bringt Gerbsäure keine Fällung hervor; durch Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entsteht aber ein voluminöser, dunkel orangerother Niederschlag, welcher durch Alkalien wieder aufgelöst wird. In Auflösungen der Unterniobsäure in Chlorwasserstoffsäure entsteht derselbe Niederschlag, bei Anwesenheit von geringen Mengen aber erst nach einiger Zeit.

Die Lösungen der unterniobsauren Alkalien, so wie die des Unterniobchlorids, mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure versetzt färben das Curcumapapier braun oder rothbraun, was aber erst nach dem vollständigen Trocknen beurtheilt werden mufs.

Wird zu der Auflösung eines unterniobsauren Alkalis Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und darauf eine Stange metallischen Zinks gesetzt, so nimmt die ausgeschiedene Unterniobsäure sehr bald eine schöne, rein blaue Farbe an. Nach und nach wird dieselbe schmutziger und endlich braun.

Ist in der Lösung des unterniobsauren Natrons durch den Einflufs des Zinks und einer Säure ein brauner Niederschlag und eine braune Flüssigkeit entstanden, so kann man dieselbe abfiltriren; sie giebt mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, wird aber bald farb-

los. — Die reinste blaue Farbe erhält man, wenn die möglichst concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, worauf man das Zink hinzufügt. Durch bloſse verdünnte Schwefelsäure wird die blaue Farbe später hervorgerufen, als durch bloſse Chlorwasserstoffsäure, aber sie ist reiner blau. Wenn man unterniobsaures Natron durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak auflöst, in den erhaltenen Syrup metallisches Zink legt und erhitzt, so findet zwar eine Wasserstoffgasentwicklung statt, aber die blaue Farbe zeigt sich nicht. Sie zeigt sich aber sogleich, wenn Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Auch durch Kupfer kann die Unterniobsäure blau gefärbt werden.

Man erhält bisweilen diese blau gefärbte Unterniobsäure zufällig, wenn man eine mit organischer Materie gemengte Säure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und dann etwas Alkohol hinzufügt und wieder erhitzt. Das Ganze wird braun, aber durch Zusetzen von etwas Wasser wird eine ganz blaue Säure erhalten, die durch vieles Wasser von aller Schwefelsäure getrennt werden kann, und die nach dem Trocknen die schöne blaue Farbe behält.

Wird Unterniobsäure in starkem Kohlenfeuer erhitzt, während man Wasserstoffgas darüber strömen läſst, so wird sie schwarz. Dessen ungeachtet ist die Reduction, welche die Unterniobsäure dadurch erleidet, nicht sehr bedeutend; auch zeigen sich dabei nur zweideutige Spuren von entstehendem Wasser, und die geschwärzte Masse wird durch Glühen beim Zutritt der Luft schnell weiſs.

Erhitzt man Unterniobsäure in starkem Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas, so wird sie schwarz und unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt, aber nur unvollständig, selbst wenn man Weiſsglühhitze anwendet. Vollständig aber geschieht die Zersetzung schon bei Rothglühhitze durch den Dampf von Schwefelkohlenstoff. Die dadurch entstehende, der Unterniobsäure entsprechende Schwefelverbindung ist ein schwarzes Pulver, das die Elektricität sehr gut leitet. Durch Reiben in einem Achatmörser nimmt es einen starken Metallglanz an, und zeigt dann eine stahlgraue Farbe. — Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man über Unterniobchlorid beim Rothglühen Schwefelwasserstoffgas leitet; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Das Schwefelmetall wird schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wärmeentwicklung durch Chlorgas zersetzt, wenn es auch bei sehr erhöhter Temperatur erhalten worden ist. Beim Glühen an der Luft wird es zu Unterniobsäure oxydirt. Es wird durch Chlorwasserstoffsäure, auch bei erhöhter Temperatur, nicht angegriffen, wohl aber durch Salpetersäure unter Entwicklung von rothen Dämpfen, so wie von Königswasser; es ist indessen schwer, eine gänzliche Oxydation zu bewirken, doch wird das

Metall und der Schwefel gleichmäfsig von den Säuren angegriffen. Fluorwasserstoffsäure greift es zwar an, doch schwierig. — Gegen Schwefelsäure, so wie gegen die Hydrate und Carbonate der Alkalien verhält es sich wie Schwefeltantal (S. 476).

Erhitzt man unterniobsaures Natron zur starken Rothgluth, während ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so wird dadurch eine dunkel schwarze, glänzende, krystallinische Masse erhalten, aus welcher Wasser Schwefelnatrium auszieht. Es bildet sich hierbei kein Schwefelsalz. — Wendet man ein Gemenge von Unterniobsäure und überschüssigem kohlensaurem Natron an, so wird bei Rothglühhitze durch Schwefelwasserstoffgas die Masse nicht schwarz und es bildet sich nur Schwefelnatrium, gemengt mit saurem unterniobsaurem Natron, das durch ersteres gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases geschützt wird.

Durch die Einwirkung der Löthrohrflamme, besonders der inneren, wird die Unterniobsäure grünlich gelb, nimmt aber gleich nach dem Aufhören des Blasens ihre ursprüngliche Farbe wieder an, und erscheint nur stark gelb, so lange sie heifs ist. In Phosphorsalz wird die Unterniobsäure in grofser Menge in der äufseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Auch in der inneren Flamme ist das Glas klar und farblos, wenn der Zusatz der Unterniobsäure nicht sehr bedeutend war. Ist derselbe bedeutender, so wird in der inneren Flamme die Perle violett und durch einen sehr starken Zusatz schön rein und blau, ohne einen Stich ins Violette. Es ist ein gewisser Zustand der Uebersättigung nöthig, um die blaue Farbe der Perle hervorzubringen. Die blaue Farbe entsteht übrigens nicht nur auf Kohle, sondern auch auf Platindraht. In der äufseren Flamme kann die Perle leicht farblos geblasen werden. Aber die Unterniobsäure verhält sich vor dem Löthrohr gegen Phosphorsalz je nach ihrer Bereitung verschieden. Ein rein blaues Glas in der inneren Flamme erhält man nur aus einer Säure, die durch Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wasser dargestellt ist. Die durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltene Unterniobsäure giebt dagegen mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein Glas von brauner Farbe, welche sehr intensiv sein kann, wenn viel der Säure aufgelöst worden ist, und man lange geblasen hat. Das Glas wird nicht blau oder violett, wenn man es auch nur einen Augenblick in der äufseren Flamme behandelt. Durch längeres Blasen in der äufseren Flamme wird es farblos. — Mit einem Zusatz von Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth.

Wird Unterniobsäure (aus dem Unterniobchlorid erhalten) mit Tantalsäure gemengt, so giebt das Gemenge, wenn sehr viel desselben in Phosphorsalz aufgelöst worden ist, in der inneren Flamme eine

violette oder blaue Perle, wie reine Unterniobsäure, doch wie es scheint, eine etwas dunklere, als die ohne Tantalsäure entstehende. Wird Unterniobsäure mit sehr wenig Niobsäure gemengt, so kann durch das Gemenge das Phosphorsalz noch in der inneren Flamme blau gefärbt werden. Wird aber mehr Unterniobsäure hinzugefügt, so wird das Glas in der inneren Flamme braun. — Von Borax wird die Unterniobsäure zu einem klaren Glase aufgelöst; nur bei einem gröfseren Zusatz kann das Glas unklar geflattert werden, aber das unklar geflatterte Glas kann man wieder klar blasen. In letzterem Falle wird das Glas in der inneren Flamme noch nicht gefärbt; dies geschieht erst, wenn so viel Unterniobsäure im Borax aufgelöst worden ist, dafs das Glas in der äufseren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar und undurchsichtig wird. Behandelt man es dann in der inneren Flamme, so wird es undurchsichtig violett oder vielmehr bläulich grau. — Zu Soda verhält sich die Unterniobsäure wie Tantalsäure. Einen Gehalt an Zinnoxyd findet man wie in der Tantalsäure (S. 477).

Die Unterniobsäure kann also von den Oxyden, von denen im Vorhergehenden gehandelt worden ist, auf dieselbe Weise unterschieden werden, wie die Tantalsäure (S. 478). — Dagegen erfordert die Unterscheidung der Tantalsäure und der Unterniobsäure mehr Aufmerksamkeit. Beide kommen in der Natur vor, und es ist auch möglich, dafs beide gemeinschaftlich in demselben Mineral vorkommen.

Die Unterniobsäure und die Tantalsäure lassen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und besonders durch das verschiedene specifische Gewicht unterscheiden. Wenn jede der Säuren zwar von sehr verschiedener Dichtigkeit sein kann, so ist doch der Unterschied des specifischen Gewichts ein so grofser, dafs in dieser Hinsicht kein Zweifel statt finden kann. Ein fernerer Unterschied findet in dem Verhalten der Auflösungen der unterniobsauren und tantalsauren Alkalien gegen einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur statt, die gefällte Unterniobsäure wird auch durch einen grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst, während die Tantalsäure sich im Uebermaafs der Säure zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit auflöst. Die Auflösungen der unterniobsauren Alkalien können abgedampft, und die abgedampften Massen erhitzt (nur nicht geglüht) werden, ohne dafs sich bei der Auflösung unlösliche saure Salze abscheiden, was bei den Auflösungen der tantalsauren Alkalien aber sehr stark der Fall ist. Die Auflösungen der unterniobsauren Alkalien unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten gegen Kohlensäuregas, Chlorammonium, Kaliumeisencyanür, Galläpfeltinctur und metallisches Zink von denen der tantalsauren. Die Anwendung anderer Reagentien, namentlich die von Cyanwasserstoffsäure und von

Cyankalium ist oft trügerisch. Die Unterniobsäure zeichnet sich endlich durch ihre leichtere Reducirbarkeit durch Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas vor der Tantalsäure aus.

Wenn beide Säuren, Tantalsäure und Unterniobsäure, gemeinschaftlich vorkommen sollten, so giebt sich das zuerst durch ein specifisches Gewicht, welches zwischen der mittleren Dichtigkeit beider Säuren steht, zu erkennen. Um sich mit Gewifsheit aber davon zu überzeugen, mufs man das Gemenge der beiden Säuren in einem Silbertiegel mit Natronhydrat schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufweichen, nach längerem Stehen die Lösung abgiefsen, und das Ungelöste in vielem heifsen Wasser auflösen. Durch die Lösung leitet man Kohlensäuregas, wodurch beide Säuren als saure Salze gefällt werden. Der feuchte Niederschlag wird mehrere Male mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, bis die Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, keinen Niederschlag mehr giebt und höchstens eine ganz unbedeutende Opalisirung. Dadurch wird die Unterniobsäure gelöst, während die Tantalsäure als saures tantalsaures Natron ungelöst bleibt. Die so getrennten Säuren müssen dann noch ferner mit Reagentien geprüft werden.

Die Gegenwart von organischen Stoffen kann das Verhalten der Unterniobsäure gegen Reagentien ändern. Durch flüchtige organische Säuren wie durch Essigsäure wird in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien ein starker Niederschlag erzeugt. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure bringen in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien keine Fällung hervor; Gerbsäure bewirkt nach dem Zusatz dieser Säuren keine orangerothe Fällung. Wird das Hydrat der Unterniobsäure feucht mit einer concentrirten Lösung von Weinsteinsäure gekocht, so erfolgt keine Auflösung, aber das Hydrat bildet mit der Flüssigkeit eine Milch, die nicht klar filtrirt werden kann. Mit Gerbsäure giebt eine solche Flüssigkeit keinen orangerothen Niederschlag.

Das Unterniobchlorid löst sich in wasserfreiem Alkohol unter Temperatur-Erhöhung auf bis auf die in demselben enthaltene Unterniobsäure, welche, mit Wasser übergossen, keine Gallerte bildet. In der alkoholischen Lösung wird die Unterniobsäure durch Schwefelsäure nicht gefällt, auch nicht beim Erhitzen. Destillirt man von der Lösung den überschüssigen Alkohol ab, so erstarrt der Rückstand zu einer festen durchscheinenden Masse, die wohl gröfstentheils aus Unterniobsäure-Aether besteht. Durch dieses Erstarren des Rückstandes unterscheidet sich die alkoholische Lösung des Unterniobchlorids von der des Tantalchlorids und auch von der des Niobchlorids. In Wasser löst sich die erstarrte Masse auf, aber nur langsam.

Niobsäure. $Nb O^2$ *).

Die Niobsäure, welche sich nur durch Zersetzung des gelben Niobchlorids vermittelst Wasser hat darstellen lassen, ist bis jetzt noch nicht in den in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien gefunden worden. Sie hat grofse Aehnlichkeit mit der Tantalsäure. Sie ist nach starkem Glühen ein weifses Pulver, nach schwächerem Erhitzen aber etwas gelblich; heifs ist sie gelb gefärbt, aber nicht so stark, als die Unterniobsäure. Sie wird während des Glühens in einem offenen Platintiegel nicht so leicht grau durch die reducirenden Gasarten der Flamme.

Beim Glühen der aus dem Chlorid als Hydrat erhaltenen oder der aus den Lösungen der alkalischen Salze durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedenen Niobsäure zeigt sich eine starke Lichterscheinung, nicht aber beim Glühen der aus der schwefelsauren Verbindung erhaltenen Säure.

Die Dichtigkeit der Niobsäure kann wie die der Unterniobsäure und der Tantalsäure eine sehr verschiedene sein, je nachdem sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen ist. Ist sie aus dem Chlorid erhalten worden, so ist sie entweder amorph, oder krystallinisch, je nachdem dasselbe sogleich durch Wasser zersetzt ist, oder vor dieser Zersetzung sehr lange der Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt gewesen ist. Ihre Dichtigkeit ist dann gewöhnlich 6,2. Ein fast gleiches specifisches Gewicht hat die Säure, die durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden ist. Werden diese Säuren lange der Weifsgluth ausgesetzt, so wird das specifische Gewicht sehr verringert und es sinkt bis zu 5,7.

Das der Niobsäure entsprechende Chlorid ist fest und von etwas gelberer Farbe als das Tantalchlorid, mit welchem es sonst viele Aehnlichkeit hat. Es ist flüchtiger als dieses und sublimirt in Nadeln, die beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, und nach dem Erkalten ein krystallinisches Haufwerk bilden. An der Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus, zerfliefst aber nicht. Es wird das Niobchlorid erzeugt, wenn Niobsäure oder Unterniobsäure mit einer sehr grofsen Menge von Kohle gemengt, der Einwirkung des Chlorgases bei sehr geringer Hitze unterworfen werden, nachdem alle Theile des Apparates mit diesem Gase angefüllt sind und vorher mit Sorgfalt alle Feuchtigkeit aus dem Gemenge ausgetrieben ist. Ist dies nicht vollständig geschehen, so bildet sich neben dem Niobchlorid mehr oder weniger von einem Acichloride, das bei seiner Verflüchtigung im Chlorgase nicht flüchtige Unterniobsäure hinterläfst. Frisch

*) Diese Säure ist von mir früher Pelopsäure genannt worden.

bereitet zischt das Niobchlorid, wenn es mit Wasser übergossen wird; es zerfällt dadurch in Niobsäurehydrat und in Chlorwasserstoffsäure, welche in der Menge, in welcher sie sich hierbei bildet, eine sehr geringe Menge von Niobsäure auflöst. Durch Kochen sondert sich das Niobsäurehydrat ab, aber nicht in coagulirten Flocken; es läfst sich schwer filtriren. Wird Niobchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entsteht eine Auflösung, welche nach längerer Zeit sich trübt und gerinnt. In Wasser ist das Ganze nicht vollkommen auflöslich; die filtrirte Lösung ist opalisirend, und enthält viel Niobsäure, welche aus der Lösung durch Kochen fast ganz gefällt wird. Kocht man hingegen das Niobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine unklare Lösung, die nicht zu einer Gallerte gerinnt. Setzt man zu derselben Wasser, so bildet dasselbe damit eine klare Lösung, die durch Kochen nicht getrübt wird.

Wird das Niobchlorid mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so löst es sich in derselben auf; die Lösung trübt sich durch Kochen, und bildet beim Erkalten eine Gallerte, die nicht so steif ist als die, welche durch Tantalchlorid unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird. Wird dieselbe mit Wasser verdünnt, so löst sich im sauren Wasser ein Theil der Niobsäure auf; wird aber das Ganze gekocht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit fast nichts von derselben. — Setzt man Schwefelsäure zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Niobchlorids, so entsteht keine Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim Kochen.

Wird Niobchlorid mit einer Lösung von Kalihydrat erhitzt, so wird von demselben mehr aufgelöst, als vom Tantalchlorid. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst eine nicht unbedeutende Menge von Niobsäure aus dem Niobchlorid durch Kochen auf.

Geglühte Niobsäure und geglühte niobsaure Salze, namentlich die geglühten alkalischen Salze, können durch concentrirte Schwefelsäure auch beim Kochen nicht zersetzt und aufgelöst werden. Nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali kann diese Trennung geschehen, wie bei den analogen tantalsauren Salzen. Die Säure löst sich beim Schmelzen vollständig in saurem schwefelsaurem Kali auf, selbst wenn sie der stärksten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist. Nur bisweilen bleiben dann beim Schmelzen geringe Spuren ungelöst. Jedenfalls löst sich die stark geglühte Niobsäure leichter in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali auf, als die stark geglühte Tantalsäure.

Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird die Niobsäure in ihrer Zusammensetzung nicht verändert; wendet man aber statt dessen schwefelsaures Ammoniak an, so erfolgt zwar durch Schmelzen ebenfalls eine vollständige Lösung auch der geglühten Niob-

säure, aber sie wird durch diese Behandlung zum Theil in Unterniobsäure verwandelt. Andere ammoniakalische Salze zeigen eine weit schwächere oder gar keine reducirende Wirkung auf Niobsäure. Der beim Schmelzen der Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Ammoniak erhaltene klare Syrup bleibt beim Erkalten noch klar, wird aber nach einiger Zeit trübe, wodurch sich die Niobsäure von der Tantalsäure unterscheidet.

Die Niobsäure, welche durch Behandlung der mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten worden, enthält Schwefelsäure, welche zwar durch ein sehr langes Auswaschen mit heifsem Wasser davon getrennt werden kann, leichter aber dadurch, dafs man die Niobsäure in feuchtem Zustande mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron übergiefst. Man mufs dann später das noch anhängende kohlensaure Natron mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernen. Man darf zur Entfernung der Schwefelsäure nicht Ammoniak wählen, weil in demselben die Niobsäure etwas löslich ist.

Aus den Lösungen der niobsauren Alkalien wird durch Schwefelsäure die Niobsäure gänzlich gefällt, besonders beim Erhitzen, und vollständiger, als die Tantalsäure. Fügt man zu einer Lösung eines niobsauren Alkalis in Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure, so wird die Niobsäure beim Kochen gänzlich gefällt, wenn die Chlorwasserstoffsäure in keinem zu grofsen Uebermaafs vorhanden ist.

Wird die Lösung eines niobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein starker Niederschlag; aber es wird nicht alle Niobsäure gefällt, wenn die Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs vorhanden ist. Wenn man durch eine verdünnte Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Niobsäure ganz gefällt hat, so mufs man sie bald abfiltriren, weil sich sonst durch langes Stehen etwas davon lösen würde. Durch Kochen eines nicht geglühten niobsauren Alkalis mit einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure erhält man eine etwas trübe Lösung, die aber durch einen Zusatz von Wasser klar wird. Wird eine solche Lösung abgedampft, so wird sie endlich trübe, aber durch Zusetzen von Wasser wiederum klar.

Durch Salpetersäure wird in den Lösungen der niobsauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag bewirkt; in verdünnten Lösungen entsteht nur eine Opalisirung. Beim Kochen mit nicht zu verdünnter Salpetersäure wird nicht viel Niobsäure gelöst, wohl aber dann nach einem Zusatz von Wasser.

Durch Phosphorsäure wird kein Niederschlag in den Auflösungen der niobsauren Alkalien bewirkt; auch nicht durch langes Ste-

hen und beim Kochen. Es unterscheidet sich hierdurch die Niobsäure von der Tantalsäure.

Arseniksäure bewirkt ebenfalls keine Fällung; auch nicht beim Kochen; eben so wenig eine Lösung von arsenichter Säure.

Durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure erfolgt zwar sogleich eine Opalisirung, aber kein Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen.

Das Hydrat der Niobsäure löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure auf. Die Lösung giebt mit anderen Fluorverbindungen, namentlich mit sogenannten sauren Fluormetallen (Verbindungen von Fluormetallen mit Fluorwasserstoff) Doppelverbindungen, deren Lösung in Wasser das Lackmuspapier stark röthet, und durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Wird die Verbindung mit Fluorkalium in einem Platinlöffelchen geschmolzen, so wird sie nach einiger Zeit unschmelzbar und von ganz blauer Farbe. Befeuchtetes Lackmuspapier wird dann davon gebläut.

Wird geglühte Niobsäure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so löst sie sich darin vollständig auf; die geschmolzene Masse ist in Wasser leicht auflöslich. Schmelzt man Niobsäure mit kohlensaurem Kali, so wird Kohlensäure ausgetrieben, und die geglühte Masse ist gewöhnlich vollständig in Wasser löslich. Nur wenn keine hinreichende Hitze gegeben worden, bleibt etwas saures niobsaures Kali ungelöst.

Das Hydrat der Niobsäure ist in einer Lösung von Kalihydrat fast ganz löslich, in einer Lösung von kohlensaurem Kali aber nur wenig beim Kochen.

Die Lösungen der Niobsäure in Kalihydrat und besonders in kohlensaurem Kali werden auch in verdünnten Lösungen nur wenig zersetzt und lassen kein oder nur wenig saures Salz fallen. Auch wenn man die Lösung des Niobchlorids in kohlensaurem Kali lange kocht und fast bis zur Trocknifs abdampft, erhält man nach Zusatz von Wasser nur einen geringen unlöslichen Rückstand.

Leitet man durch die Lösung des niobsauren Kalis Kohlensäuregas, so wird erst nach sehr langer Zeit, erst nach mehreren Tagen, die Niobsäure als saures Salz abgeschieden.

Bringt man geglühte Niobsäure in schmelzendes Natronhydrat, so zeigt sie dabei eine ähnliche Feuererscheinung, wie die Tantalsäure. Die geschmolzene Masse ist nicht klar, da das erzeugte niobsaure Natron in dem überschüssigen Natronhydrat unlöslich ist. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie bei der Lösung des tantalsauren Natrons, wenn dasselbe auf ähnliche Weise dargestellt worden ist. Das niob-

saure Salz ist in einer Lösung von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron ebenso unlöslich, als das tantalsaure Natron.

Wenn man Niobsäure mit kohlensaurem Natron schmelzt, so wird, je nach der Hitze, welche man beim Schmelzen anwendet, mehr oder weniger Kohlensäure ausgetrieben. Hat die erhöhte Temperatur nicht lange genug gedauert, so hat sich neben neutralem auch saures niobsaures Natron gebildet, das nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, und nachdem die Lösung des kohlensauren Natrons, in welcher das niobsaure Natron unlöslich ist, abgegossen worden, ungelöst zurückbleibt. Nach länger anhaltendem starkem Erhitzen löst sich aber die geschmolzene Masse in Wasser vollständig auf, wenn das überschüssige kohlensaure Natron davon getrennt worden ist.

Das neutrale niobsaure Natron ist in Wasser schwerlöslicher, als das unterniobsaure, aber löslicher, als das tantalsaure Natron. In kochendem Wasser ist es löslicher, als in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Bei erhöhter Temperatur verhält es sich wesentlich wie das tantalsaure und das unterniobsaure Natron; es zerfällt beim Glühen in saures niobsaures Natron und in Natronhydrat, welches den Wassergehalt gegen Kohlensäure austauscht, wenn ihm diese dargeboten wird. — Leitet man durch die Lösung des neutralen Salzes Kohlensäuregas, so scheidet sich nach langem Durchleiten ein Niederschlag von gelatinöser Beschaffenheit ab, der aus saurem niobsaurem Natron besteht und der nach dem Trocknen dem getrockneten Eiweifs ähnlich ist. Beim Glühen zeigt er eine Lichterscheinung.

In der chlorwasserstoffsauren Lösung der niobsauren Alkalien erzeugt Ammoniak schon einen Niederschlag, ehe die Flüssigkeit alkalisch geworden ist. Durch einen Ueberschufs von Ammoniak wird eine kleine Menge der Niobsäure gelöst, so dafs die Fällung durch Ammoniak nicht so vollständig gelingt, wie bei der Tantalsäure.

Fügt man zu der Auflösung eines niobsauren Alkalis Chlorammonium oder ein anderes ammoniakalisches Salz, z. B. schwefelsaures Ammoniak, so entsteht, wenn die Lösungen verdünnt waren, kein Niederschlag, und in concentrirten Lösungen entsteht er später, als unter gleichen Umständen in tantalsauren Alkalien. Die ganze Menge der Niobsäure wird aber dadurch nicht gefällt, selbst nicht beim Kochen aus der Lösung des neutralen niobsauren Natrons. In der filtrirten Flüssigkeit findet sich eine, wiewohl geringe Menge von Niobsäure, und es wird durch Schwefelsäure eine Opalisirung darin hervorgebracht. Auch beim Auswaschen mit kaltem Wasser löst sich ein wenig von dem Niederschlag auf. — Enthält die Lösung des niobsauren Alkalis kohlensaures Alkali, so bildet sich keine Fällung durch Chlorammonium, oder erst nach sehr langer Zeit, und dann eine geringe; beim Kochen wird

dieselbe bedeutender. Setzt man zu dem durch Chlorammonium entstandenen Niederschlag kohlensaures Alkali, so wird er aufgelöst. — Der Niederschlag besteht aus saurem niobsaurem Ammoniumoxyd, das auch eine kleine Menge von Kali oder Natron enthalten kann.

Durch Schwefelammonium wird die Niobsäure nicht verändert.

In den Lösungen der neutralen niobsauren alkalischen Salze, namentlich in der des Natronsalzes bringen die Lösungen fast aller neutralen Salze der nicht alkalischen Oxyde Fällungen hervor, die auch neutral sind, wenn diese Lösungen in einem Ueberschufs angewandt werden. Nach dem Glühen werden sie schwer durch Säuren zersetzbar, und können dann nur durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien zerlegt werden, wobei indessen zu bemerken ist, dafs man zu diesem Zweck das saure schwefelsaure Kali wählen mufs, da das saure schwefelsaure Ammoniak beim Schmelzen die Niobsäure theilweise zu Unterniobsäure reduciren würde.

Chlorbarium und Chlorcalcium bringen in der Lösung des neutralen niobsauren Natrons weifse Niederschläge hervor, die in den Lösungen ammoniakalischer Salze nicht löslich sind. Auch schwefelsaure Magnesia giebt einen ähnlichen Niederschlag, der sich leicht senkt und auswaschen läfst.

Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit sich etwas auflöst. Durch wenig Ammoniak wird die Fällung braun, durch mehr wird sie vollständig aufgelöst. Durch das Trocknen wird der weifse Niederschlag schwarz; beim Glühen zeigt er eine Lichterscheinung, behält aber dieselbe schwarze Farbe wie vor dem Glühen.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt einen schmutzig gelbgrünen Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit. Beim Trocknen wird das Salz kastanienbraun. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt unter Abscheidung von Niobsäure, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigt.

Quecksilberchlorid bringt in der Lösung des neutralen niobsauren Natrons keinen Niederschlag hervor; aber nach kurzer Zeit gerinnt das Ganze zu einer milchweifsen Gallerte.

In der Lösung des neutralen niobsauren Natrons werden ferner auch durch die Lösungen mehrerer neutraler alkalischer Salze Fällungen erzeugt, wie bei dem unterniobsauren und dem tantalsauren Natron (S. 491). Die Lösungen des schwefelsauren Kalis, des Chlorkaliums und des salpetersauren Natrons geben indessen keine Fällungen, und nur nach sehr langem Stehen zeigen sich manchmal geringe Trübungen. Schwefelsaures Natron, Chlornatrium und salpetersaures Natron geben nach längerer Zeit etwas stärkere Trübungen; jedenfalls

sind dieselben bei weitem geringer, und erscheinen erst nach weit längerem Stehen, als in der Lösung des neutralen tantalsauren Natrons, und auch in der des unterniobsauren Natrons.

Kaliumeisencyanür bringt keine Veränderung in der Lösung des neutralen niobsauren Natrons hervor. Fügt man indessen eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht eine dunkelrothe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein dicker voluminöser rothbrauner Niederschlag (dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat ähnlich) absetzt.

Kaliumeisencyanid verändert die Lösung nicht, aber durch Hinzufügen von etwas Chlorwasserstoffsäure entsteht eine gelbliche Opalisirung, und später ein gelber Niederschlag.

Cyankalium bewirkt keine Fällung, auch nicht nach langem Stehen.

In den neutralen Auflösungen der niobsauren Alkalien erzeugt Gerbsäure keine Fällung. Wird aber die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelsäure sauer gemacht, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von orangegelber Farbe, lichter als der, der unter ähnlichen Verhältnissen in unterniobsauren Lösungen entsteht. Bei Anwesenheit von nur wenig Niobsäure entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Freie Alkalien lösen den Niederschlag auf. Wird der Niederschlag nach dem Trocknen, wodurch er braun wird, an der Luft erhitzt, so entsteht, wenn die organische Säure schon oxydirt worden ist, eine Lichterscheinung.

Die Lösungen der niobsauren Alkalien färben nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure das Curcumapapier bräunlich aber nicht stark. Es mufs dies erst nach dem Trocknen beurtheilt werden.

Wird eine Lösung des niobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und legt man dann ein Stück metallisches Zink hinein, so wird, während sich Wasserstoffgas entwickelt, die ausgeschiedene Säure erst graublau, dann blau und endlich braun. Je mehr Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt ist, und je rascher die Wasserstoffgasentwicklung vor sich geht, desto früher erscheint die Färbung. Nach längerem Stehen wird aber die ausgeschiedene blau oder braun gefärbte Säure wiederum weifs, wenn sie auch mit dem metallischen Zink in Berührung bleibt. Oft wird die Säure sogleich braun, ohne vorher blau gewesen zu sein, besonders wenn nur kleine Mengen des niobsauren Alkalis angewandt worden sind. Durch verdünnte Schwefelsäure entsteht etwas langsamer die blaue Farbe, aber sie ist gewöhnlich reiner. Am sichersten erscheint die blaue Farbe bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. — Wird Niobchlorid mit Schwefelsäure übergossen und dann Wasser und metallisches Zink hinzugefügt, so erhält man die blaue Farbe am

schönsten. Sie erzeugt sich auch schon, wenn Niobchlorid in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und darauf Wasser und Zink hinzugefügt wird.

Ist die Niobsäure auf die erwähnte Weise blau geworden, und man setzt dann zu dem Ganzen einen Ueberschufs von Ammoniak, so wird der Niederschlag braun mit einem schwachen Stich ins Röthliche; die filtrirte Flüssigkeit ist farblos, gewöhnlich etwas opalisirend. Durch den Zutritt der Luft wird der braune Niederschlag bald wiederum weifs.

Es ist ein bedeutender Unterschied in der Zeit, dafs unter völlig gleichen Umständen die blaue Farbe bei niobsauren und bei unterniobsauren Verbindungen entsteht. Zur Erzeugung derselben gehört bei ersteren ungefähr ein drei mal so grofser Zeitraum, als bei letzteren.

Erhitzt man Niobsäure in starkem Kohlenfeuer, während man Wasserstoffgas darüber strömen läfst, so ist die Reduction der Säure nur sehr unbedeutend. Sie wird etwas weniger schwarz, als unter gleichen Umständen die Unterniobsäure. Durch Glühen an der Luft wird die geschwärzte Säure leicht wieder weifs.

Wird die Niobsäure beim Rothglühen einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, so erzeugt sich unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel schwarzes Schwefelniob. Leichter gelingt die Bildung desselben durch Schwefelkohlenstoffdampf bei Rothglühhitze. Das Schwefelniob wird auch erhalten, wenn Schwefelwasserstoffgas über Niobchlorid geleitet wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet dadurch eine Schwärzung statt, aber die Zersetzung geht erst vollständig von statten, wenn das Chlorid erhitzt wird. — Das Schwefelniob ist vollkommen schwarz; es leitet sehr gut die Elektricität und nimmt beim Reiben im Achatmörser metallischen Glanz, aber keine gelbe Farbe an. Es gleicht vollkommen der aus der Unterniobsäure erhaltenen Schwefelverbindung, auch in seinem Verhalten gegen Reagentien; wird es aber beim Zutritt der Luft geglüht, so oxydirt es sich vollständig zu Niobsäure.

Schwefelniob wird durch trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Nur beim Erhitzen erfolgt eine Zersetzung unter Bildung von Niobchlorid und Chlorschwefel.

Niobsaures Natron wird beim Rothglühen durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas braunschwarz; es bildet sich Schwefelniob und Schwefelnatrium, welches sich nicht mit dem Schwefelniob verbindet, und durch Wasser aufgelöst werden kann. Es unterscheidet sich hierdurch das niobsaure von dem tantalsauren Alkali.

Vor dem Löthrohr verändert sich die Niobsäure nicht anders, als dafs sie durch Erhitzen graulich wird; beim Erkalten erhält sie

aber ihre ursprüngliche weifse Farbe wieder. In Phosphorsalz wird sie in der äufseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase in grofser Menge aufgelöst. In der inneren Flamme bleibt das Glas klar, wird aber braun. Die braune Farbe hat einen kleinen Stich ins Violette, den man besonders bemerken kann, wenn man eine gesättigte Perle lange mit der inneren Flamme, und dann sehr kurze Zeit mit der äufseren Flamme behandelt hat. Durch längere Behandlung in der äufseren Flamme wird die Perle leicht farblos. Die braune Farbe kann auf Kohle und auf Platindraht hervorgebracht werden. Weder durch einen geringen noch durch einen grofsen Zusatz von Niobsäure kann in der inneren Flamme eine blaue Perle von Phosphorsalz erhalten werden, wodurch sich die Niobsäure von der Unterniobsäure unterscheidet, welche aus dem Unterniobchlorid erhalten worden ist, und ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die Unterniobsäure, welche durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden ist. Wenn indessen Niobsäure sehr lange mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen worden ist, wodurch sie sich theilweise in Unterniobsäure verwandelt hat, so kann sie in der inneren Flamme ein blaues Glas mit Phosphorsalz geben. Durch einen Zusatz von Eisenvitriol wird in der inneren Flamme die braune Phosphorsalzperle der Niobsäure blutroth. — Gegen Borax verhält sich die Niobsäure der Tantalsäure ähnlich. Durch wenig Niobsäure wird das Glas durch Flattern nicht unklar, wohl aber durch eine gröfsere Menge, jedoch etwas schwerer, als dies bei der Tantalsäure der Fall ist. Das unklar geflatterte Glas kann durch längeres Blasen klar geblasen werden. Durch einen sehr grofsen Zusatz von Niobsäure wird das Glas von selbst unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe des Glases nicht braun, wenigstens nicht auf Platindraht. — Zu Soda verhält sich die Niobsäure wie die Tantalsäure. Eine Einmengung von Zinnoxyd findet man wie in der Tantalsäure.

Die drei metallischen Säuren, die Niobsäure, die Unterniobsäure und die Tantalsäure zeigen so viele Aehnlichkeiten, dafs ihre Unterscheidung eine umsichtige Prüfung erfordert. Es ist oben S. 494 erörtert worden, wie die Unterniobsäure sich von der Tantalsäure unterscheidet. Die Niobsäure steht hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien in der Mitte zwischen den beiden anderen Säuren. Sie zeigt sich der Tantalsäure in vieler Hinsicht sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch das Verhalten vor dem Löthrohr und durch ein niedrigeres specifisches Gewicht wesentlich von derselben, so wie auch durch das Verhalten bei erhöhter Temperatur gegen Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas. Die Auflösung der alkalischen Salze der Niobsäure verhält sich beim Abdampfen, so wie gegen Chlorammonium, Kohlensäuregas, Kaliumeisencyanür und Gall-

äpfeltinctur bestimmt verschieden von der Lösung der analogen tantalsauren Salze, aber eben so auch von der der unterniobsauren. Von der Unterniobsäure unterscheidet sich die Niobsäure durch das Verhalten der Lösung ihrer alkalischen Salze gegen Chlorwasserstoffsäure und durch die gröfsere Beständigkeit des neutralen Natronsalzes. Sie hat unstreitig weit mehr Aehnlichkeit mit der Tantalsäure als mit der Unterniobsäure, der sie aber in ihrem Verhalten gegen reducirende Mittel bei erhöhter Temperatur, und in ihrem Verhalten vor dem Löthrohre ähnlich ist.

Die Unterniobsäure und die Niobsäure verhalten sich übrigens in keiner Hinsicht wie zwei verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Metalls, sondern mehr wie Oxyde verschiedener Metalle.

Die Gegenwart von organischen Stoffen kann das Verhalten der Niobsäure gegen Reagentien sehr modificiren. Durch Essigsäure wird in der Lösung des niobsauren Natrons eine starke Fällung bewirkt, aber nicht durch Oxalsäure und saures oxalsaures Kali, auch nicht nach langem Stehen. Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure bringen keinen Niederschlag hervor. In den Lösungen der niobsauren alkalischen Salze, zu welchen diese organischen Säuren hinzugefügt worden sind, wird auch durch Galläpfeltinctur der charakteristische Niederschlag nicht erzeugt.

In Alkohol löst sich das Niobchlorid zu einer klaren Flüssigkeit auf; es bleibt bisweilen ein geringer Rückstand, der mit Wasser übergossen, eine Gallerte bildet. Wird die alkoholische Lösung der Destillation unterworfen, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der Niobsäure-Aether enthält; derselbe giebt mit Wasser eine klare Lösung, aus welcher die Niobsäure schon durch Kochen abgeschieden werden kann. Erhitzt man den syrupartigen Rückstand, bis er anfängt sich zu schwärzen, so läfst sich im Destillat etwas Niobsäure entdecken.

XLVI. Wolfram. W.

Man erhält das Wolfram gewöhnlich durch Reduction der Wolframsäure vermittelst Wasserstoffgas bei sehr starkem Rothglühen als ein eisengraues, hartes Pulver, welches durch den Strich einen metallischen Glanz annimmt. Wegen der Strengflüssigkeit des Metalls ist es bisher selten gelungen, es in geschmolzenem Zustande zu erhalten. Man kann es jedoch als glänzenden Spiegel erhalten, wenn man den Dampf des Wolframchlorids gemeinschaftlich mit trocknem Wasserstoffgas durch ein glühendes Glasrohr treibt (Wöhler). — Das Wolfram hat das hohe specifische Gewicht von 17,9 bis 18,3, wenn es durch Reduction der Wolframsäure vermittelst Wasserstoffgas bereitet ist. Das durch Reduction vermittelst Kohle dargestellte Metall hat ein specifisches

Gewicht von 17,1 bis 17,3, und das aus dem Chlorid durch Wasserstoffgas erhaltene von 16,5. — Durch die Luft wird das Metall bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders in pulverförmigem Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt. Leitet man über das Metall, während man es erhitzt, reines Chlorgas, so erhält man dunkelviolettes Wolframchlorid. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Wolfram das Wasser und verwandelt sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Wolframsäure. Das Metall wird von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser angegriffen, auch nicht von concentrirter Kalihydratlösung. Aber von einem Gemisch derselben mit unterchlorichtsauren Alkalien wird es leicht aufgelöst.

Durch Behandlung der Wolframsäure mit Ammoniakgas bei schwachem Glühen entstehen Verbindungen von Wolframamid mit Wolfromoxyd und Stickstoffwolfram (Wöhler).

Wolframoxyd. WO^2.

Das Oxyd des Wolframs wird auf trocknem Wege erhalten, wenn man Wolframsäure bei nicht zu starker Hitze mit Wasserstoffgas behandelt; erhitzt man aber zu stark, so erhält man zugleich metallisches Wolfram. Erhitzt man ein Gemenge von wolframsaurem Natron und Chlorammonium bis zum Glühen, so erhält man ein Gemenge von Wolframoxyd mit Wolframamid, oder mit Stickstoffwolfram.

Das Wolframoxyd ist von braun schwarzer Farbe. Bisweilen ist es etwas gelblich, doch dann enthält es Wolframsäure. Bei starkem Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure. Durch Glühen mit Chlorammonium wird es nicht verändert. Es löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure und selbst nicht durch Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure auf. Auch von Salpetersäure wird es beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen, wohl aber von starkem Königswasser, von welchem es zu Wolframsäure oxydirt wird. Durch Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat wird das Oxyd nicht angegriffen. — Von den Doppelverbindungen der Wolframsäure mit dem Wolframoxyd und den Alkalien widersteht namentlich die mit Natron, welche entsteht, wenn man über schmelzendes saures wolframsaures Natron Wasserstoffgas strömen läfst, und welche goldgelbe, metallisch glänzende Würfelchen bildet, ebenfalls der Einwirkung aller Säuren, auch des Königswassers, und der Alkalien. Nur durch langes Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat wird sie ganz allmälig und langsam aufgelöst, und zu Wolframsäure oxydirt.

Wird über Wolframoxyd trockenes Chlorgas geleitet, während es gelinde erhitzt wird, so verwandelt es sich in ein Sublimat von gelblichweifsen Schüppchen, die aus Wolframbioxychlorid bestehen. Das-

selbe ist sublimirbar; erhitzt man es aber in der Atmosphäre von Chlorgas plötzlich stark, so zersetzt es sich in Wolframsäure, die nicht flüchtig ist, und in rothes Wolframoxychlorid, das sich verflüchtigt.

Das dem Wolframoxyde entsprechende Chlorür ist wahrscheinlich noch nicht dargestellt. Aber eine Verbindung von Wolframchlorid mit Wolframchlorür erhält man durch gelindes Erhitzen von Wolframchlorid in Wasserstoffgas als eine dunkel schwarzgraue Masse, welche beim Erhitzen schmilzt und ein grüngelbes Gas bildet, das sich in glänzenden schwarzen Nadeln condensirt. Durch Wasser wird diese Chlorverbindung unter Erwärmung und Abscheidung eines blauschwarzen Wolframoxyds zersetzt, während die Lösung sich grüngelb färbt.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Wolframoxyd wie Wolframsäure.

Wolframsäure. WO^3.

Die Wolframsäure hat in wasserfreiem Zustande nach dem Glühen eine citronengelbe Farbe, die beim Erhitzen dunkler wird. Bisweilen erhält man sie als ein grünliches Pulver, das durch langes Erhitzen beim vollständigen Zutritt der Luft keine rein gelbe Farbe annimmt. Durch desoxydirende Gasarten nimmt die gelbe Säure zwar auch eine grüne Farbe an, aber beim Glühen unter Zutritt der Luft wird sie wieder gelb.

Die Wolframsäure verflüchtigt sich nur bei den höchsten Temperaturen. — Sie wird vom Wasser nicht aufgelöst. Wenn man sie befeuchtet und mit blauem Lackmuspapier in Berührung bringt, so wird dasselbe nicht merklich dadurch geröthet. Von den Säuren wird sie nicht aufgelöst, wenn sie rein ist und keine Basen enthält. Selbst concentrirte Schwefelsäure nimmt beim Erhitzen nichts von ihr auf. Durch Glühen mit Chlorammonium wird die Wolframsäure nicht verändert, und nur dann erst dadurch zu stickstoffhaltigem Wolframoxyd reducirt, dafs dem Gemenge vor dem Glühen noch kohlensaures Alkali zugesetzt wird oder statt der Wolframsäure wolframsaure Alkalien angewandt werden. — Schmelzt man Wolframsäure mit saurem schwefelsaurem Kali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, so nimmt dieses das überschüssige saure schwefelsaure Kali auf; die Auflösung röthet das Lackmuspapier, enthält aber keine Wolframsäure. Wäscht man aber den Rückstand, der aus wolframsaurem Kali besteht, mit reinem Wasser aus, so wird er dadurch ganz aufgelöst; die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht, und verhält sich ganz wie eine Auflösung von wolframsaurem Kali.

Leitet man über rothglühende Wolframsäure Chlorgas, so erhält man, wie aus Wolframoxyd, Wolframbioxychlorid, nur sehr wenig verunreinigt durch rothes Wolframoxychlorid. Wird die Wolfram-

säure mit Kohle gemengt der Behandlung mit Chlorgas unterworfen, so erhält man das rothe Oxychlorid. Durch Schmelzen der Wolframsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, und Behandeln der Masse mit Wasser erhält man eine Auflösung von Schwefelwolfram in Schwefelnatrium, aus der durch Uebersättigung mit einer Säure fast alles Wolfram als Schwefelwolfram gefällt wird.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien Salze, die in Wasser leicht auflöslich sind. Sie wird selbst in geglühtem Zustande von reinen und von kohlensauren Alkalien aufgelöst; doch geschieht die Auflösung selbst in der Wärme sehr schwer. Bei der Behandlung der Wolframsäure mit Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist es schwer, die Entweichung des Kohlensäuregases zu bemerken. Von Ammoniak wird die geglühte Säure nicht aufgelöst.

Die Wolframsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Verbindungen, die ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen, und die man als Verbindungen der Wolframsäure und der Metawolframsäure unterscheidet. Die eine Modification der Säure kann leicht in die andere übergeführt werden. Wird eine Auflösung von wolframsaurem Natron mit überschüssigem Wolframsäurehydrat erhitzt, so bildet sich metawolframsaures Natron, und dieses geht durch Erhitzen mit überschüssigem kohlensaurem Natron oder Natronhydrat wieder über in wolframsaures Natron. Das Kalisalz zeigt dasselbe Verhalten.

Leicht erhält man die Auflösungen der wolframsauren Alkalien, wenn man den in der Natur vorkommenden Wolfram (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul) mit kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Während die Oxyde des Eisens und Mangans ungelöst zurückbleiben, löst sich wolframsaures Alkali nebst dem überschüssigen kohlensauren Alkali auf.

In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien bringt Chlorwasserstoffsäure in nicht zu geringer Menge bei gewöhnlicher Temperatur einen starken weifsen Niederschlag von etwas Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Wolframsäurehydrat hervor, der in einem Uebermaafs der Säure nicht löslich ist, wohl aber in Ammoniak. Nach einiger Zeit erhält dieser Niederschlag einen Stich ins Gelbliche; schneller gelb wird er durch Erhitzen, besonders mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, indem er in ein weniger Wasser enthaltendes Hydrat übergeht. Wird der Niederschlag mit vielem Wasser behandelt, so löst sich viel davon auf, und er ist ganz in Wasser auflöslich, wenn die freie Säure abgegossen, und er zu wiederholten Malen mit Wasser behandelt worden ist. Wird die Auflösung lange gekocht, so entsteht eine Trübung. — Setzt man zu einer kochenden Auflösung der wolframsauren Alkalien tropfenweise Chlorwasserstoffsäure in nicht zu grofser Menge, so entsteht kein Niederschlag, und

die Lösung, welche alsdann Metawolframsäure enthält, wird nach dem Erkalten auch durch einen grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure nicht sofort getrübt; erst nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag, und das um so schneller, je concentrirtere Chlorwasserstoffsäure die Lösung enthält. Durch Erhitzen wird die Bildung des Niederschlags sehr befördert.

Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich wie Chlorwasserstoffsäure. Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag bleibt länger weifs, als der durch Chlorwasserstoffsäure erzeugte, und wird durch Erhitzen minder gelb.

Phosphorsäure giebt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Phosphorsäure leicht löslich ist.

Oxalsäure bringt darin keine Fällung hervor.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Erden und Metalloxyden sind alle mit wenigen Ausnahmen in Wasser unlöslich. In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien entstehen daher Niederschläge durch Auflösungen von Salzen der Erden und Alkalien. Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium bringen darin weifse Niederschläge hervor, die durch vieles Wasser und durch hinzugefügtes Ammoniak nicht aufgelöst werden.

Schwefelsaure Magnesia bringt keine Fällung in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien hervor. Erst durch einen Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher indessen in einer Auflösung von Chlorammonium leicht löslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine weifse Fällung, die vollständig in Ammoniak auflöslich ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der einen Stich ins Gelbe hat. Durch Ammoniak wird derselbe ganz schwarz. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung.

Salpetersaures Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in Ammoniak auflöslich ist.

Kaliumeisencyanür erzeugt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien keine Fällung. Setzt man indessen zur Auflösung eine geringe Menge einer Säure, so färbt sich dieselbe tief braunroth, und nach einiger Zeit verwandelt sie sich in eine braunrothe Gallerte. In einer etwas concentrirten Lösung von wolframsaurem Natron kann aber durch eine grofse Menge von Kaliumeisencyanür, wie durch ein anderes auflösliches Kalisalz, ein krystallinischer Niederschlag von wolframsaurem Kali entstehen.

Kaliumeisencyanid verändert ebenfalls die Auflösungen der

wolframsauren Alkalien nicht. Durch einen geringen Zusatz einer Säure erzeugt sich ein hellgelber Niederschlag.

Gerbsäure verändert die Auflösungen der wolframsauren Alkalien nicht. Fügt man indessen eine geringe Menge einer Säure hinzu, so erhält man einen dicken chocoladenbraunen Niederschlag. Eben so verwandelt Gerbsäure den weifsen Niederschlag, der durch Säuren in der Auflösung der wolframsauren Alkalien entstanden ist, in einen braunen.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in freien Säuren, wie z. B. in Phosphorsäure, fast keine Trübung.

Schwefelammonium erzeugt darin keine sichtbare Veränderung; setzt man aber verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram, dessen Farbe aber erst richtig erkannt werden kann, wenn das Ganze einige Zeit gestanden hat. Das durch eine Säure gefällte Wolframsäurehydrat ist in Schwefelammonium auflöslich.

Setzt man zu einer Auflösung von wolframsaurem Alkali Zinnchlorür, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der aber nach dem Zusetzen von etwas Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure bei gelindem Erhitzen schön blau wird. Der Niederschlag erscheint minder rein blau oder grün, wenn der Zusatz des Zinnchlorürs zu stark gewesen ist. Durch einen Zusatz von Phosphorsäure wird ebenfalls eine minder schöne blaue Farbe erzeugt. — Durch dieses Reagens kann man zwar besser als durch andere Reagentien die kleinsten Mengen von Wolframsäure erkennen, allein es ist dabei zu beachten, dafs man sich dann von der Abwesenheit anderer metallischer Säuren überzeugt haben mufs, welche ebenfalls durch Zinnchlorür blau gefärbt werden können.

Fügt man zu der Lösung eines wolframsauren Alkalis schwefelsaures Eisenoxydul, so erhält man einen braunen Niederschlag, der durch Zusatz von Säuren nie blau wird, wodurch sich Wolframsäure leicht von Molybdänsäure unterscheiden läfst.

Auflösungen von schweflichtsauren Alkalien bewirken auch beim Erhitzen die Erzeugung einer blauen Farbe nicht. Setzt man indessen nur sehr wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so erhält man beim Erhitzen eine höchst schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit.

Uebersättigt man die Auflösung eines wolframsauren Salzes mit einer Säure, und stellt in den dadurch entstandenen Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, oder wenn der Niederschlag sich in der Säure aufgelöst hat, in die Auflösung desselben eine Stange metallischen Zinks, so erhält man eine schöne blaue Färbung von wolframsaurem Wolframoxyd. In den Auflösungen des wolframsauren

Alkalis in einem Ueberschufs von Phosphorsäure entsteht durch Zink eine schönere blaue Färbung, als in den Niederschlägen, die durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugt worden sind. In der durch Salpetersäure in der Auflösung eines wolframsauren Alkalis entstandenen Fällung wird durch metallisches Zink keine blaue Farbe hervorgebracht. — Auch metallisches Kupfer erzeugt unter ähnlichen Umständen eine blaue Farbe. Sie entsteht sowohl, wenn die Auflösung des wolframsauren Salzes durch Chlorwasserstoffsäure, als auch, wenn sie durch Schwefelsäure sauer gemacht worden ist. Der durch diese Säuren entstandene weifse Niederschlag wird indessen durch Kupfer erst nach längerer Zeit blau, als durch Zink.

Die Auflösung der Metawolframsäure, durch Zersetzen einer Lösung von metawolframsaurem Baryt vermittelst Schwefelsäure erhalten, ist farblos und hat die Eigenschaften einer starken Säure. Sie läfst sich kochen, ohne eine Veränderung zu erleiden, und auf einem Wasserbade bis zur Syrupdicke eindampfen, aber bei weiterer Concentration scheidet sich plötzlich gelbes Wolframsäurehydrat aus. Im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure verdunstet liefert sie kleine leicht lösliche Krystalle eines Hydrats der Säure. In einer concentrirten Auflösung der Metawolframsäure entsteht durch Schwefelsäure ein weifser Niederschlag, der sich durch Zusatz von Wasser auflöst. Durch einen Ueberschufs von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali wird die Metawolframsäure in Wolframsäure übergeführt.

Die Salze der Metawolframsäure sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser leicht löslich, und aus den Auflösungen wird durch Zusatz einer Säure kein Wolframsäurehydrat ausgeschieden. Die festen Salze werden beim Glühen unter Abscheidung von Wolframsäure in Salze der Wolframsäure verwandelt.

In den Auflösungen der metawolframsauren Alkalien werden durch Lösungen der Salze der Erden und der meisten Metalloxyde keine Fällungen hervorgebracht. Durch salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul entstehen aber Niederschläge, der erstere ist weifs, der letztere etwas gelblich gefärbt.

Die Lösungen der Metawolframsäure oder der metawolframsauren Alkalien nach Zusatz einer Säure werden durch metallisches Zink schön blau gefärbt, wie die Wolframsäure.

Schwefelwasserstoff scheint in der Lösung der Metawolframsäure keine Veränderung zu bewirken, aber durch Neutralisation mit Ammoniak wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung unter Abscheidung von Schwefel intensiv blau gefärbt.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Basen können durch Digestion mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden; die Base löst sich in der Säure auf, während die Wolfram-

säure ausgeschieden wird. Ist die Zersetzung nicht vollständig geschehen, so löst sich die abgeschiedene Wolframsäure nicht vollständig in Ammoniak auf. Wird eine wolframsaure Verbindung schwer durch Säuren zersetzt, wie z. B. der Wolfram, so schmelzt man dieselbe mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser. Diese löst wolframsaures und das überschüssige kohlensaure Alkali auf, während die Basen ungelöst zurückbleiben, wenn sie in kohlensaurem Alkali unlöslich sind. In der Auflösung des wolframsauren Alkalis erkennt man die Wolframsäure durch das im Vorhergehenden angegebene Verhalten gegen Reagentien.

Durch die oxydirende Flamme des Löthrohrs wird die Wolframsäure nicht verändert; in der reducirenden Flamme wird sie schwarz. Von Borax wird sie auf Platindraht in der äufseren Flamme leicht zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Bei einem grofsen Zusatze kann das Glas emailartig geflattert werden. In der inneren Flamme wird das Glas bei einem geringen Zusatz der Säure nicht verändert, bei einem gröfseren wird es gelb, und beim Erkalten gelblich braun. — Von Phosphorsalz wird die Wolframsäure in der äufseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst, das bei einem bedeutenden Zusatze der Säure gelb erscheint; in der inneren Flamme aber wird das Glas rein blau. Enthält die Säure Eisen, oder setzt man etwas Eisenvitriol hinzu, so wird das Glas blutroth. Ein geringer Zusatz von Zinn macht dasselbe wieder blau; es wird aber dadurch grün, wenn der Eisengehalt bedeutend gewesen ist. — Von Soda wird die Wolframsäure auf Platindraht zu einem klaren dunkelgelben Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung krystallinisch und undurchsichtig weifs oder gelblich wird. Auf Kohle mit wenig Natron im Reductionsfeuer behandelt, kann eine grofse Menge Wolframsäure zu metallischem Wolfram reducirt werden, welches durch Abschlämmen der Kohle erhalten wird. Mit mehr Soda geht alles in die Kohle, und beim Abschlämmen erhält man die goldgelbe Verbindung von Wolframsäure mit Wolframoxyd und Natron (Berzelius und Plattner).

Verbindungen von Wolframsäure mit Wolframoxyd von blauer Farbe werden erhalten, wenn wolframsaures Ammoniak beim Ausschlufs der Luft durch Erhitzen zersetzt wird, oder durch Einwirkung des Zinks, des Zinnchlorürs und anderer reducirender Substanzen auf Wolframsäure. Auch durch die erste Einwirkung von Wasserstoffgas auf Wolframsäure bildet sich bei nicht zu starker Hitze, früher als das Wolframoxyd, gewöhnlich erst die blaue Verbindung.

Die Wolframsäure kann also durch ihr ausgezeichnetes Verhalten gegen Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme von den meisten früher abgehandelten Substanzen unterschieden werden. Mit dem

Kobaltoxyd kann man sie in Verbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens nicht verwechseln, da dasselbe auch in der äufseren Löthrohrflamme ein blaues Glas giebt. Von der Titansäure, der Tantalsäure und den Säuren des Niobs läfst sich die Wolframsäure besonders dadurch unterscheiden, dafs sich ihr Hydrat in Ammoniak leicht auflöst, dafs sie beim Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel ein in Wasser lösliches Schwefelsalz bildet, dafs sie durch Erhitzen mit etwas kohlensaurem Natron und Chlorammonium zu schwarzem stickstoffhaltigem Wolframoxyd reducirt wird, und dafs sie mit Kohle gemengt beim Erhitzen in Chlorgas eine rothe flüchtige Chlorverbindung bildet.

Manche organische Säuren, wie Weinsteinsäure und Citronensäure, bewirken keine Fällung in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien. Auch verhindern sie die Erzeugung der blauen Farbe, wenn man sie gemeinschaftlich mit Zinnchlorür zu jenen Auflösungen setzt, oder wenn Zink mit denselben in Berührung gebracht wird. — Essigsäure bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Essigsäure nicht auflöst, und nach längerer Zeit nicht gelblich wird. Essigsäure verhindert auch nicht die Erzeugung der blauen Farbe durch Zink; diese erscheint sogar schöner, als wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird; wohl aber hindert Essigsäure die Entstehung der blauen Farbe durch Zinnchlorür; der Niederschlag erscheint durch sie braun.

XLVII. Molybdän. Mo.

Das Molybdän hat in geschmolzenem Zustande eine silberweifse Farbe, und läfst sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es zerspringt; es ist jedoch bisher wegen seiner sehr schweren Schmelzbarkeit nur selten in geschmolzenem Zustande erhalten worden. Häufiger und leichter erhält man das Molybdän als graues metallisches Pulver, das beim Drücken Politur annimmt. Das specifische Gewicht des metallischen Molybdäns ist 8,6. Es wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Oxyd, bei lange anhaltender Hitze wird es in blaues Oxyd und endlich in Molybdänsäure verwandelt. Erhitzt man das Metall auf Kohle durch die oxydirende Löthrohrflamme, so beschlägt die Kohle in nicht zu grofser Entfernung mit krystallinischer Molybdänsäure. Im Reductionsfeuer verändert sich das Molybdän nicht. — Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure wie auch Fluorwasserstoffsäure lösen das Molybdän nicht auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schweflichter Säure in eine

braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen das Molybdän leicht auf, und verwandeln es in Molybdänsäure, wenn eine hinreichende Menge Säure angewandt worden ist; ist weniger Salpetersäure angewandt worden, so erhält man nur salpetersaures Molybdänoxyd. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und selbst beim Schmelzen mit demselben wird es nur schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwicklung oxydirt. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali wird es mit Heftigkeit oxydirt (Berzelius). Leitet man über das erhitzte Metall Chlorgas, so wird es in flüchtiges Molybdänbichlorid verwandelt. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das metallische Molybdän die Wasserdämpfe, und verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas zuerst in blaues Oxyd und endlich in Molybdänsäure, die sich in dem Maafse, wie sie sich bildet, verflüchtigt (Regnault).

Man erhält Verbindungen von Stickstoffmolybdän mit Molybdänamid, wenn man bei geringer Erhitzung Ammoniakgas über Chlormolybdän leitet. Bei stärkerer Hitze verwandelt sich dasselbe in Stickstoffmolybdän, und beim Weifsglühen in reines Molybdän (Uhrlaub).

Molybdänoxydul. MoO.

Ueber diese Oxydationsstufe des Molybdäns herrscht noch einige Unsicherheit. Nach Berzelius ist das Molybdänoxydul als Hydrat schwarz, wenn man es aus einer Auflösung eines molybdänsauren Alkalis, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Zink behandelt worden ist, vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak gefällt hat. Am reinsten erhält man das Oxydul, wenn geglühte Molybdänsäure mit etwas Chlorwasserstoffsäure übergossen, durch Zink reducirt wird, ohne dafs sie durch ein Uebermaafs der Säure aufgelöst worden ist. Es ist hierzu aber eine lange Einwirkung erforderlich. Das Oxydul sieht auch schwarz aus, aber im Sonnenlichte dunkel messinggelb. Beim Trocknen wird es leicht durch Oxydation blau. Durch langsames Erhitzen im luftleeren Raume verliert es sein Wasser; steigert man dann die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt das Oxydul eine lebhafte Feuererscheinung, worauf es mit pechschwarzer Farbe zurückbleibt. Es ist dann nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Molybdänsäure. Das durch Zink erzeugte Molybdänoxydul zeigt, wohl weil es noch etwas Zinkoxyd enthält, diese Erscheinung nicht (Berzelius). — Die Auflösung des Molybdänoxyduls in Chlorwasserstoffsäure hat eine sehr dunkel schwarze Farbe und ist bei stärkerer Verdünnung braun. Gegen Reagentien verhält sich diese Auflösung wie folgt:

Kalihydrat bildet in derselben einen braunschwarzen Nieder-

schlag von Molybdänoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so.

Kohlensaures Kali bringt einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Saures kohlensaures Kali zeigt dieselbe Wirkung.

Kohlensaures Ammoniak bringt ebenfalls einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der sich aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig auflöst. Durch Kochen der Auflösung wird das Oxydul wieder gefällt.

Phosphorsaures Natron bewirkt eine braunschwarze Fällung von phosphorsaurem Molybdänoxydul.

Oxalsäure giebt keinen Niederschlag in der Molybdänoxydulauflösung.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bringen röthlichbraune Niederschläge hervor.

Schwefelammonium bewirkt in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydulauflösung einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst, wenn die Auflösung des Molybdänoxyduls frei von Zinkoxyd gewesen war.

Durch Schwefelwasserstoffwasser wird anfangs keine Fällung bewirkt, später aber entsteht dadurch ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls mit solchen Säuren, die in freiem Zustande leicht flüchtig sind, zersetzen sich beim Glühen an der Luft, und das Oxydul verwandelt sich dabei in Molybdänsäure.

Blomstrand hält die beschriebene Sauerstoffverbindung des Molybdäns für Molybdänsesquioxyd; durch Zersetzung von rothem sehr schwer flüchtigem Molybdänsesquichlorid vermittelst Kalihydrat erhielt er ein Sesquioxydhydrat, welches dasselbe Aussehen hatte und sich eben so gegen Chlorwasserstoffsäure verhielt, wie die beschriebene, durch Reduction vermittelst Zink erhaltene Sauerstoffverbindung.

Das Molybdänoxydulhydrat erhält man durch Zersetzung der entsprechenden Chlor- oder Bromverbindung vermittelst Kalihydrat als einen schwarzen Körper. Das Molybdänchlorür, durch längeres stärkeres Erhitzen des Sesquichlorids in Kohlensäuregas erhalten, ist ein lichtgelber, nicht flüchtiger Körper, welcher durch Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Königswasser auch beim Erhitzen nicht verändert wird, sich aber in einer verdünnten Lösung von Kalihydrat mit gelber Farbe auflöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erwärmen

mit mehr Kalihydrat schwarzes Molybdänoxydulhydrat aus. Durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird aus derselben ein gelbes Oxychlorür ($Mo^3 Cl^2 O$) ausgeschieden. Dieses löst sich in einem Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf, aber aus dieser Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd kein Chlorsilber gefällt. Dasselbe auffallende Verhalten zeigt das Molybdänbromür (Blomstrand).

Vor dem Löthrohre verhält sich das Molybdänoxydul wie Molybdänsäure.

Molybdänoxyd. MoO^2.

Dieses Oxyd des Molybdäns erhält man auf trockenem Wege, wenn man Molybdänsäure mit Wasserstoffgas bei nicht zu hoher Temperatur behandelt; es hat, auf diese Weise bereitet, eine dunkelbraune, ins Kupferrothe sich ziehende Farbe und metallischen Glanz. Das Hydrat des Oxyds ist braun, voluminös, und löst sich in Säuren mit bräunlicher Farbe auf. Auch in blofsem Wasser ist das Hydrat etwas auflöslich; diese Auflösung hat eine bräunliche Farbe und röthet das Lackmuspapier schwach; doch wird das Hydrat schon aus derselben gefällt, wenn man ein Salz, z. B. Chlorammonium, in der Flüssigkeit auflöst. Wenn das Molybdänoxydhydrat in feuchtem Zustande lange der Luft ausgesetzt wird, so absorbirt es Sauerstoffgas und färbt sich auf der Oberfläche grün oder blau; und wenn es dann mit Wasser übergossen wird, so färbt es dieses grün. — Wird über Molybdänoxyd trockenes Chlorgas geleitet, während es gelinde erhitzt wird, so bildet sich ein Sublimat von Krystallschuppen und Nadeln, die aus Molybdänbioxychlorid bestehen. Dasselbe sublimirt sich, ohne durch plötzliches Erhitzen wie die analoge Wolframverbindung zersetzt zu werden (S. 507). Durch Wasser wird es in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt; es löst sich aber nicht klar darin auf, sondern man erhält eine durch sich ausscheidende Molybdänsäure milchichte Flüssigkeit. Das dem Oxyde entsprechende Molybdänbichlorid erhält man, wenn Molybdänmetall in Chlorgas erhitzt wird; es ist in trockenem Zustande metallisch glänzend und krystallinisch, hat eine grau schwarze Farbe, schmilzt bei gelinder Hitze und verflüchtigt sich als ein sehr dunkelrothes Gas. In Wasser ist das Molybdänbichlorid auflöslich. Die concentrirte Auflösung desselben in Wasser hat eine schwarze Farbe und wird durch Verdünnung mit mehr Wasser grün, braun und endlich gelb. Enthält indessen das Bichlorid etwas Molybdänoxychlorid (was der Fall ist, wenn das mit Chlorgas behandelte Molybdänmetall etwas Oxyd enthielt), so löst es sich mit schöner blauer Farbe in Wasser auf.

Die Auflösung des Molybdänoxyds in Säuren verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Kalihydrat bringt in derselben einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak hat dieselbe Wirkung.

Kohlensaures Kali giebt einen hellbraunen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Saures kohlensaures Kali bringt einen hellbraunen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst.

Kohlensaures Ammoniak wirkt eben so.

Phosphorsaures Natron giebt einen weifsbräunlichen Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänoxyd.

Oxalsäure bewirkt keine Veränderung in der Molybdänoxydauflösung.

Kaliumeisencyanür, so wie auch Kaliumeisencyanid geben braune Niederschläge.

Schwefelammonium bringt einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän in der mit Ammoniak neutralisirten Molybdänauflösung hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, und aus dieser Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe gefällt wird.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt zuerst keine Fällung, später aber entsteht dadurch ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Molybdänsäure. MoO^3.

Die Molybdänsäure bildet entweder eine weifse Masse oder seidenglänzende Krystallnadeln. In bedeckten Gefäfsen erhitzt, schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten blafsgelb und krystallinisch ist. Wird sie beim Zutritt der Luft erhitzt, so raucht sie und sublimirt sich schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur; die sublimirte Säure bildet lange glänzende Krystalle oder auch Schuppen. — In Wasser ist die Molybdänsäure in sehr geringer Menge löslich; die Auflösung röthet das Lackmuspapier schwach. Legt man die Säure auf blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe stark davon geröthet.

Von Säuren wird die Molybdänsäure leicht aufgelöst, doch vorzüglich nur, wenn sie nicht bis zum Schmelzen erhitzt worden ist. Nach dem Glühen wird sie von den meisten Säuren viel weniger leicht und oft fast gar nicht aufgelöst. Durch Schmelzen mit saurem

schwefelsaurem Kali wird die Molybdänsäure aufgelöst; die geschmolzene Masse ist vollkommen und leicht in Wasser löslich. — Leitet man über erhitzte Molybdänsäure Chlorgas, so bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Molybdänoxychlorid, doch schwerer als durch Einwirkung auf Molybdänoxyd.

Die Molybdänsäure wird auch nach dem Schmelzen und Sublimiren sehr leicht von Auflösungen der reinen und kohlensauren Alkalien aufgelöst; aus letzteren vertreibt sie unter starkem Brausen die Kohlensäure. Auch in Ammoniak ist die geschmolzene Molybdänsäure auflöslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien entstehen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure weifse Niederschläge, die aber durch ein Uebermaafs der Säuren und selbst durch vieles Wasser aufgelöst werden. Es erfolgt daher in sehr verdünnten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keine Fällung durch die erwähnten Säuren. Schwefelsäure und auch Oxalsäure bringen, auch in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, keinen Niederschlag hervor.

Die Molybdänsäure bildet mit den Alkalien Salze von verschiedenen Sättigungsgraden, die in Wasser leicht löslich sind. Die neutralen Salze, die oft Kohlensäure aus der Luft anziehen, sind leicht löslich; die sauren aber schwer löslich. Von den Verbindungen der Molybdänsäure mit den Erden und Metalloxyden sind die meisten unauflöslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien bringt Chlorcalcium einen weifsen Niederschlag hervor, der in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich ist. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit.

Durch Chlorbaryum erfolgt sogleich ein starker weifser, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslicher Niederschlag. Auch in sehr verdünnten Auflösungen erfolgt diese Fällung sogleich.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt auch nach langer Zeit keinen Niederschlag. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht aber eine weifse Fällung, die indessen in einer Auflösung von Chlorammonium leicht löslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht auflöslich ist. Letztere Auflösung wird indessen mit der Zeit opalisirend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen gelblichen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist, und durch Ammoniak sogleich schwarz wird.

Quecksilberchlorid erzeugt zuerst keine Fällung, nach längerer Zeit bildet sich aber ein weifser Niederschlag.

Salpetersaures Bleioxyd giebt einen starken weifsen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich, in Salpetersäure aber löslich ist.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keinen Niederschlag. Durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wird ein dicker rothbrauner Niederschlag erzeugt, der durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Kaliumeisencyanid verändert ebenfalls die Auflösungen der molybdänsauren Alkalien nicht. Auch nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bleiben dieselben anfangs noch klar; nach einiger Zeit bildet sich aber eine rothbraune Fällung, die von hellerer Farbe ist, als die, welche durch Kaliumeisencyanür hervorgebracht wird, sich aber auch durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit auflöst.

Galläpfeltinctur bringt zwar in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keinen Niederschlag hervor, färbt dieselben aber tief blutroth. Hat man jedoch zu der Auflösung etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, so entsteht ein dicker blutrother Niederschlag, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt ist, sonst entsteht nur eine blutrothe Färbung.

In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der Molybdänsäure und ihrer Salze wird durch Schwefelwasserstoffwasser, wenn dasselbe in einem Ueberschufs hinzugesetzt wird, ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän erzeugt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist grün. War nur sehr wenig Molybdänsäure vorhanden, so erhält man durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser nur eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich aber beim Stehen, oder schneller durch Erwärmung, ein brauner Niederschlag absondert. Es ist indessen sehr schwer, alles Molybdän als braunes Schwefelmolybdän vollständig zu fällen, so dafs die davon abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Gewöhnlich ist sie schwach grünlich und bläulich oder selbst blau gefärbt, und enthält noch sehr geringe Spuren von Molybdän. Nur durch öfteres Erwärmen und durch neues Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser kann man es endlich dahin bringen, alles Molybdän als Schwefelmetall auszuscheiden. — Wird zu einer sauren Auflösung der Molybdänsäure nur sehr wenig Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, so dafs dasselbe nicht durch den Geruch zu bemerken ist, so erhält man durch Reduction der Molybdänsäure eine blaue Flüssigkeit; mit mehr Schwefelwasserstoffwasser bekommt man eine blaue Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag, und erst durch ein Uebermaafs von Schwefel-

wasserstoffwasser die Erscheinungen, von denen so eben die Rede war. — In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien bewirkt ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung; die Flüssigkeit wird nur goldgelb. Erst bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Fällung des Schwefelmolybdäns. — Schwefelwasserstoffwasser ist von allen Reagentien das geeignetste, um die kleinsten Spuren von Molybdänsäure in einer sauer gemachten Auflösung zu entdecken.

Schwefelammonium zu Auflösungen von molybdänsauren Alkalien gesetzt, bewirkt im Anfange keine Veränderung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit aber goldgelb. Concentrirte Auflösungen werden stark braungelb gefärbt. Verdünnte Säuren bewirken darin eine braune Fällung von Schwefelmolybdän. — Enthält ein molybdänsaures Alkali Kupferoxyd, so wird gemeinschaftlich mit dem Schwefelmolybdän auch das Schwefelkupfer durch einen Ueberschufs von Schwefelammonium aufgelöst.

Setzt man zu der Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak so viel Chlorwasserstoffsäure oder besser Salpetersäure, dafs der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, und darauf auch nur eine höchst geringe Menge einer Lösung einer phosphorsauren Verbindung, so wird die Flüssigkeit gelb, und setzt selbst bei den geringsten Mengen von Phosphorsäure einen gelben Niederschlag ab. Durch Erhitzen wird die Fällung beschleunigt. Man findet auf diese Weise die geringsten Mengen von Phosphorsäure (man sehe weiter unten bei der Phosphorsäure), so wie die geringsten Mengen von Ammoniak, wenn man eine Lösung von phosphorsäurehaltiger Molybdänsäure in Salpetersäure in die Lösung einer Ammoniakverbindung bringt.

Setzt man zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkalis die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes, so verändert sich erstere noch nicht. Fügt man indessen darauf etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so färbt sich, besonders beim Erhitzen, die Auflösung schön dunkel blaugrün. Durch einen gröfseren Zusatz des molybdänsauren Alkalis kann die Flüssigkeit auch von schöner rein blauer Farbe erhalten werden. Diese blaue oder grünblaue Auflösung wird durch Uebersättigung mit Kalihydrat oder mit Ammoniak auch beim Erhitzen nicht entfärbt, und kein Molybdänoxyd abgeschieden.

Metallisches Zink reducirt in der Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Auflösung eines molybdänsauren Alkalis, zu welcher Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse hinzugesetzt worden ist, die Molybdänsäure zu Molybdänoxydul, welches in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich daher durch Zink erst blau, dann grün, und zuletzt schwarzbraun

(S. 514). Zinn zeigt dieselbe Wirkung. — Metallisches Kupfer färbt die Auflösung eines molybdänsauren Alkalis, welche durch Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, schön blau, die Auflösung bleibt auch nach längerem Stehen blau; concentrirte Auflösungen werden durch Kupfer erst blau, dann grün und endlich braun. Ist aber die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden, so wird sie durch Kupfer braun; die Wirkung erfolgt bisweilen erst nach längerer Zeit.

Zinnchlorür zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkalis gesetzt, bewirkt sogleich eine grünblaue Fällung, welche sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren grünen Flüssigkeit auflöst. Durch einen höchst geringen Zusatz von Zinnchlorür erhält man dann eine blaue Auflösung.

Wird die Lösung eines molybdänsauren Alkalis durch Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure sauer gemacht, so dafs der sich ausscheidende Niederschlag sich wieder löst, so erhält man durch schwefelsaures Eisenoxydul eine blaue Lösung, welche sich sehr lange unverändert erhält; durch einen Ueberschufs von schwefelsaurem Eisenoxydul wird die Lösung braun, und es bildet sich auch ein brauner Niederschlag.

Werden molybdänsaure Alkalien mit Chlorammonium geglüht, so wird das Ganze in ein Gemenge von stickstoffhaltigem Molybdänoxyd und alkalischem Chlormetall verwandelt.

Durch die Flamme des Löthrohrs schmilzt die Molybdänsäure auf Kohle im Oxydationsfeuer, wird braun, breitet sich aus, verflüchtigt sich, und setzt sich auf der Kohle in einiger Entfernung als ein gelbliches, oft krystallinisches Pulver ab, das bei der Abkühlung weifs wird. Es bildet sich dabei, wenn dieser Beschlag durch Erhitzen weiter getrieben wird, ein dünner nicht flüchtiger Ueberzug von Molybdänoxyd, welcher nach dem Erkalten dunkel kupferroth und von Metallglanz erscheint. Durch Reductionsfeuer geht der gröfste Theil der Molybdänsäure in die Kohle, und kann bei starkem Feuer ohne Zusatz von Soda zu Metall reducirt werden, das nach Abschlämmung der Kohle als graues metallisches Pulver erhalten werden kann. Schwefelmolybdän giebt bei gutem Oxydationsfeuer auf Kohle unter Entwicklung von schweflichter Säure ähnliche Beschläge wie Molybdänsäure. Die Molybdänverbindungen ertheilen der Flamme des Löthrohrs eine grünliche Färbung. — Von Borax wird die Molybdänsäure auf Platindraht zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei einem nicht zu geringen Zusatz in der Wärme gelb, und nach dem Erkalten farblos ist. Durch einen gröfseren Zusatz wird die Perle in der Wärme dunkelgelb, und beim Erkalten opalisirend, und durch einen noch gröfseren Zusatz erhält man in der Wärme ein dunkelrothes und nach

dem Erkalten ein email-blaulichgraues Glas. Im Reductionsfeuer wird die Boraxperle braun, und bei einem gröſseren Zusatz von Molybdänsäure ganz undurchsichtig. Bei einem guten Feuer wird dann Molybdänoxyd abgeschieden, welches als schwarzbraune Flocken in einem klaren gelblichen Glase schwimmt. In Phosphorsalz wird die Molybdänsäure auf Platindraht in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase aufgelöst, das in der Wärme grünlich ist, beim Erkalten aber fast farblos ist. Auf Kohle wird das Glas in der Wärme schwarzgrün, nach der Abkühlung schön grün, beinahe wie von Chromoxyd. Im Reductionsfeuer wird das Glas auf Platindraht und auf Kohle dunkel schwarzgrün gefärbt, beim Erkalten ist die Farbe durchsichtig grün. Molybdänoxyd wird im Phosphorsalz durchs Reductionsfeuer nicht ausgeschieden. — Mit Soda schmilzt die Molybdänsäure auf Platindraht unter Brausen zu einem klaren Glase, das bei der Abkühlung milchweiſs wird. Auf Kohle wird in der inneren Flamme die Molybdänsäure zu Metall reducirt, das beim Abschlämmen der Kohle als ein eisengraues Pulver erhalten werden kann (Plattner und Berzelius).

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit Molybdänoxyd sind von blauer und grüner Farbe; sie sind in Wasser löslich, aber in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich. Die schöne blaue wässerige Auflösung wird durch ein Uebermaaſs von Alkali zersetzt, es scheidet sich Molybdänoxydul aus, während sich molybdänsaures Alkali auflöst. In verdünnten Auflösungen geschieht dies erst beim Erhitzen.

Die Molybdänsäure kann also durch das Verhalten ihrer sauer gemachten Auflösungen gegen Schwefelwasserstoffwasser, und durch die Auflöslichkeit des entstandenen Schwefelmolybdäns in Schwefelammonium, so wie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre erkannt werden. Wegen der blauen Verbindungen, welche die Molybdänsäure bildet, kann sie vielleicht mit der Wolframsäure verwechselt werden, von welcher sie sich aber durch ihre gröſsere Auflöslichkeit in Säuren, durch ihre Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, so wie besonders in Auflösungen durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff unterscheidet. — In den Verbindungen der Molybdänsäure mit den meisten Metalloxyden kann man aus den Auflösungen derselben die Molybdänsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak und Hinzufügung von Schwefelammonium von den Metalloxyden, die in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt werden, trennen. Aus der Auflösung in Schwefelammonium fällt man durch eine verdünnte Säure braunes Schwefelmolybdän, das man durch Rösten in Molybdänsäure verwandeln kann.

Organische Säuren, namentlich Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure bringen, selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, keine Fällungen hervor. Chlorwasserstoff-

säure kann dann noch oft in einer solchen Auflösung, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, eine Fällung bewirken, die aber wieder von einem Uebermaafs der Oxalsäure und Weinsteinsäure gelöst wird. — Saures weinsteinsaures Kali löst beim Kochen mit Wasser selbst die geschmolzene Molybdänsäure auf, was sonst die meisten unorganischen Säuren nicht zu thun vermögen. Es ist dies daher oft das beste Mittel, die geschmolzene Molybdänsäure aufzulösen.

Setzt man zu einer farblosen Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure etwas von irgend einer organischen Materie, wie Alkohol, Zucker, Essigsäure, Weinsteinsäure u. s. w., so wird sie sogleich schön blau gefärbt. Bei Verdünnung mit vielem Wasser verschwindet indessen die blaue Farbe, und man erhält eine farblose Auflösung.

XLVIII. Vanadin. V.

Das metallische Vanadin scheint Aehnlichkeit mit dem Molybdän zu haben, ist aber weiter kaum bekannt, indem das früher dargestellte Metall Stickstoffvanadin war, aus welchem jedoch durch Weifsglühhitze das Vanadin rein dargestellt werden kann (Uhrlaub). Das durch Erhitzen des Vanadinchloridammoniaks erhaltene Stickstoffvanadin ist nicht völlig silberweifs, von starkem, wenn auch nicht gleichförmigem Glanze, völlig ungeschmeidig, und läfst sich leicht in ein eisengraues Pulver verwandeln. In der Luft und in Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmälig weniger glänzend, und erhält einen Stich ins Rothe. Es entzündet sich an der Luft noch vor dem Rothglühen, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu einem schwarzen, nicht geschmolzenen Oxyde. Von kochender, selbst concentrirter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, wohl aber wird es von Salpetersäure und von Königswasser leicht aufgelöst; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von einer Auflösung von Kalihydrat wird es auch beim Kochen nicht aufgelöst. Es erleidet auch keine Veränderung, wenn es beim Ausschlufs der Luft bis zum Rothglühen mit den Hydraten der Alkalien erhitzt wird. Es zersetzt kohlensaures Alkali auch nicht in der Glühhitze (Berzelius).

Vanadinsuboxyd. VO.

Das Vanadinsuboxyd, wenn es durch Reduction der Vanadinsäure in der Glühhitze vermittelst Wasserstoffgas erhalten wird, ist schwarz und halb metallisch glänzend. Es ist unschmelzbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einiger

Zeit an sich zu oxydiren, ohne sich im Ansehn zu verändern; je weniger hoch die Temperatur war, bei welcher es sich gebildet hatte, um so rascher geht diese Oxydation vor sich. Legt man es dann in Wasser, so sieht man, wie dasselbe sich davon schön grün färbt. Von Säuren und Alkalien wird das Suboxyd nicht aufgelöst; läfst man es indessen kurze Zeit darin liegen, so entstehen Verbindungen von Vanadinoxyd mit der Säure oder dem Alkali, aus demselben Grunde, weshalb sich das Wasser färbt. Die Säuren lösen das Suboxyd nicht einmal beim Kochen auf, die Salpetersäure ausgenommen, von welcher es mit blauer Farbe und unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas aufgelöst wird. Durch Chlorgas wird das Suboxyd in Vanadinchlorid und in Vanadinsäure verwandelt (Berzelius).

Vanadinoxyd (vanadinichte Säure). VO^2?

Die von Berzelius für Vanadinoxyd gehaltene Verbindung hat nach Czudnowicz mit dem Vanadinsuboxyd die gleiche Zusammensetzung: VO, und ist Vanadinoxydul zu nennen. — Auf trocknem Wege dargestellt ist das Oxyd schwarz, erdig und bei einer Temperatur, die vom Glase ausgehalten wird, nicht schmelzbar. Das Hydrat des Oxyds ist eine grauweifse, leichte, sich schwer absetzende Masse. Vermeidet man beim Trocknen desselben den Zutritt der Luft, so behält es seine grauweifse Farbe; ist dies aber nicht der Fall, so oxydirt sich das Hydrat rasch an der Luft, und wird zuerst braun, darauf grün und nach dem Trocknen schwarz. Dies findet auch statt, wenn das trokkene Oxyd in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird. Das Hydrat, wenn es durch Fällung der Auflösung seiner Salze vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten worden ist, enthält stets etwas Kohlensäure, jedoch nur Spuren, welche unwesentlich zu sein scheinen. In Wasser ist es unlöslich; läfst man es aber lange darin liegen, so färbt sich das Wasser nach und nach grün, indem das Oxyd sich höher oxydirt.

Das Vanadinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen. Mit Säuren bildet das Oxyd Vanadinoxydsalze. Das Hydrat des Oxyds wird leichter von den Säuren aufgelöst, als das geglühte Oxyd, welches nur langsam, aber vollständig aufgelöst wird. Enthält das geglühte Oxyd etwas vanadinsaures Vanadinoxyd, so wird es von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor aufgelöst.

Die Auflösung der Vanadinoxydsalze in Wasser ist schön blau, aber nicht sehr dunkel, sondern nur mittelblau. Auch die Auflösung des dem Oxyde entsprechenden Vanadinchlorids ist blau, zuweilen jedoch auch braun. Die Auflösungen mehrerer Vanadinoxydsalze werden grün, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Sie schmecken süfs-

lich zusammenziehend, vollkommen wie die Auflösungen der Eisenoxydulsalze.

In den Auflösungen der Vanadinoxydsalze bringen Auflösungen der Hydrate der Alkalien und der kohlensauren Alkalien einen grauweifsen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der von einem Ueberschufs des Alkalis aufgelöst wird; die Auflösung, welche bei Anwendung der kohlensauren Alkalien vanadinichtsaures und saures kohlensaures Alkali enthält, hat eine braune Farbe. Durch einen noch gröfseren Ueberschufs des Alkalis entsteht ein brauner Niederschlag von vanadinichtsaurem Kali, das in reinem Wasser eine braune Auflösung bildet, in einem alkalischen Wasser hingegen schwerlöslich ist.

Saure kohlensaure Alkalien bringen ebenfalls in den Vanadinoxydauflösungen einen grauen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Alkalis löslich ist. Die Farbe der Auflösung ist blafsblau.

Ammoniak im Ueberschufs erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag, der mit reinem Wasser zwar eine braune Auflösung bildet, aber vollkommen unlöslich ist, wenn das Wasser Ammoniak enthält, weshalb dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

Kaliumeisencyanür giebt mit den Auflösungen der Vanadinoxydsalze einen gelben Niederschlag von Vanadineisencyanür, der in Säuren unlöslich ist und an der Luft grün wird.

Kaliumeisencyanid fällt in den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine gallertartige grüne Masse von Vanadineisencyanid.

Schwefelammonium bringt in den Auflösungen der neutralen Vanadinoxydsalze einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist; die Auflösung hat eine tiefe Purpurfarbe, ähnlich der des übermangansauren Kalis. Verdünnte Säuren fällen aus der Auflösung Schwefelvanadin.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den neutralen und sauren Vanadinoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Gerbsäure ertheilt den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine so dunkelblaue Farbe, dafs dieselben wie Dinte aussehen. Läfst man die Flüssigkeit ruhig stehen, so senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag von gerbsaurem Vanadinoxyd in einer durchscheinenden, etwas bläulichen Flüssigkeit nieder.

Die Vanadinoxydsalze in fester Gestalt sind dunkelblau, einige indessen hellblau, andere auch grünlich. Die wasserfreien Salze sind gewöhnlich braun, zuweilen auch grün; beide aber, die braunen und

die grünen, lösen sich mit blauer Farbe in Wasser auf. Die basischen Salze des Vanadinoxyds sind braun.

Die vanadinichtsauren Salze, in welchen das Vanadinoxyd die Säure ist, sind braun. Nur die, welche Alkalien zur Base haben, sind löslich. In feuchtem Zustande oxydiren sie sich zu vanadinsauren Salzen. Die vanadinichtsauren Salze der Erden und der Metalloxyde sind unlöslich, und werden als braunes Pulver gefällt. Beim Auswaschen auf dem Filtrum werden sie leicht grün. Durch Schwefelwasserstoffwasser nehmen die Auflösungen der alkalischen Salze eine schöne purpurrothe Farbe an, von der Bildung eines Schwefelsalzes herrührend. Durch freie Säure werden die Auflösungen der Salze schön blau, und verwandeln sich in Doppelsalze, die Alkali und Vanadinoxyd zur Base haben. Durch Gerbsäure werden die Auflösungen schwarzblau, wie die der vanadinsauren Salze.

Das Verhalten des Vanadinoxyds vor dem Löthrohre ist dem der Vanadinsäure ähnlich, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

Gewisse organische Säuren, namentlich die nicht-flüchtigen, verändern wesentlich das Verhalten des Vanadinoxyds gegen Reagentien. Enthält die Auflösung eines Vanadinoxydsalzes Weinsteinsäure, so wird das Oxyd von einem Ueberschufs von Ammoniak nicht gefällt, sondern darin aufgelöst. Die Auflösung hat eine ausgezeichnet schöne Purpurfarbe, die einen Stich ins Blaue hat. Die Farbe der Auflösung verliert sich schnell beim Zutritt der Luft, indem sich dann vanadinsaures Ammoniak bildet.

Vanadinsesquioxyd. V^2O^3. (?)

Die grünen Lösungen des Vanadins, welche aus den blauen Lösungen durch Oxydation an der Luft, und aus den sauren Lösungen der Vanadinsäure durch Reduction vermittelst Zink entstehen, enthalten diese Oxydationsstufe. Das Verhalten derselben zu Reagentien ist dem der Lösung des Vanadinoxyds sehr ähnlich (Czudnowicz).

Vanadinsäure. VO^3 (?) wahrscheinlich V^2O^5.

Die Vanadinsäure bildet, wenn sie durch Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks beim Zutritt der Luft erhalten worden ist, ein Pulver, das, nach dem Grade seiner Zertheilung, ziegelroth oder rostgelb ist, und durch Reiben stets eine um so hellere Rostfarbe erhält, je feiner es gerieben wird. Sie schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, wenn man dabei die Berührung mit reducirenden Körpern vermeidet. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse, welche aus einem Aggregat von einzelnen Krystallen besteht. Bei dieser Krystallisation wird so viel Wärme frei, dafs die Masse, welche

vorher schon zu glühen aufgehört hat, von Neuem ins Glühen geräth. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, ins Orange überspielende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Schmelzt man die Säure, ehe sie noch vollständig oxydirt ist, so dafs sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisirt sie nicht auf die eben erwähnte Weise, sondern im Erstarrungs-Augenblick entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt an Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und ins Violette spielend.

Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig. Sie kann selbst Weifsglühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren, wenn sie nicht mit reducirenden Körpern in Berührung kommt. Sie ist in Wasser sehr schwer auflöslich, daher auch die Auflösung geschmacklos ist; doch röthet die Säure feuchtes Lackmuspapier, auf welches sie gelegt wird, sehr stark. Als Pulver mit Wasser gemengt, schlämmt sie sich darin zu einer gelben Milch auf, welche sich, wie Thonwasser, nur sehr langsam und erst nach mehreren Tagen klärt. Die so vertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz so wie das unter Wasser auf metallischem Eisen gebildete Eisenoxydhydrat. Die rein gelbe Flüssigkeit hinterläfst nach dem Eintrocknen nicht ganz ein Tausendstel ihres Gewichts an Vanadinsäure.

In Alkohol ist die Vanadinsäure unauflöslich; in wasserhaltigem löst sie sich in einem geringen Grade auf. Auf nassem Wege wird sie leicht zu Oxyd reducirt, besonders wenn sie mit einer anderen Säure verbunden ist. Selbst salpetrichte Säure oxydirt sich auf ihre Kosten; denn mischt man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure, so wird die Flüssigkeit bald blau. Aufserdem wird sie von sehr vielen Metallen zu Oxyd reducirt, ferner von schweflichter und phosphorichter Säure, von Oxalsäure, von den Oxydsalzen mehrerer Metalle u. s. w.

Die Vanadinsäure hat mit der Molybdänsäure und Wolframsäure in der Hinsicht viele Aehnlichkeit, dafs sie gegen stärkere Säuren eine Base ist, dahingegen gegen Basen sich wie eine starke Säure verhält.

Die Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren sind roth oder citronengelb, bisweilen aber auch farblos. Ihr Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der der Eisenoxydsalze, und hinterher säuerlich. Sind die Säuren genau mit Vanadinsäure gesättigt, so trüben sich die Auflösungen beim Aufkochen oder beim Abdunsten und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche basische Salze sind. Oft entfärben sich die Auflösungen dieser Salze vollständig, wenn man sie erhitzt. Der

Luft lange ausgesetzt, werden diese Auflösungen oft nach und nach grün, was wohl der reducirenden Wirkung des Staubes in der Luft zugeschrieben werden mufs. Durch viele desoxydirende Körper, namentlich durch Schwefelwasserstoff, durch manche organische Substanzen u. s. w. werden diese Auflösungen blau.

Chlorwasserstoffsäure löst die Vanadinsäure auf, und färbt sich dadurch orangeroth; nach und nach entwickelt die Auflösung Chlor, und wird nach einiger Zeit grün. Hat man zur Auflösung der Vanadinsäure eine concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei mäfsiger Wärme angewandt, wobei sich mehr Chlor entwickelt, so ist die Lösung von schöner blauer Farbe. Das der Vanadinsäure entsprechende flüssige und flüchtige Chlorid, das eine hellgelbe Farbe hat, und das erhalten wird, wenn man über ein glühendes Gemenge von Vanadinsuboxyd und Kohle Chlorgas leitet, löst sich zwar in Wasser zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, aber nach einigen Tagen wird dieselbe, unter Entwicklung von Chlor, erst grün und dann blau. Erhitzung befördert diese Reduction.

Salpetersäure löst die Vanadinsäure auf; die Lösung erhält aber mit der Zeit eine grüne Farbe.

Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren einen grünen, flockigen Niederschlag hervor, der von Säuren nicht gelöst wird.

Schwefelammonium färbt die Auflösungen der Vanadinsäure bierroth. War die Auflösung durch eine andere Säure sauer, oder setzt man zu der bierrothen Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welcher heller als der ist, der unter ähnlichen Umständen in Vanadinoxydsalzen hervorgebracht wird. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich blau. In einem Ueberschusse von Schwefelammonium, so wie in Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien, ist der braune Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den Auflösungen der Vanadinsäure in reinem Wasser einen graubraunen Niederschlag, welcher ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ist, und nicht aus Schwefelvanadin besteht. Sauer gemachte Auflösungen werden durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel blau gefärbt, aber es entsteht kein Niederschlag von Vanadinoxyd.

Gerbsäure giebt in den neutralen Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren nach einiger Zeit einen schwarzblauen Niederschlag.

Die Salze, welche die Vanadinsäure mit Basen bildet, ertragen Glühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren. Sie sind fast alle in Wasser auflöslich; einige von ihnen sind jedoch sehr schwer löslich, aber nicht vollkommen unlöslich, wie z. B. die Verbindungen der Vanadinsäure

mit der Baryterde und dem Bleioxyd. Diese Salze sind aber in Salpetersäure löslich. Setzt man zu der sauren Auflösung Schwefelsäure, so werden die Basen als schwefelsaure Salze abgeschieden. Die Zersetzung ist zwar unvollständig, aber hinreichend, um in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Vanadinsäure erkennen zu können. — Die Verbindungen der Vanadinsäure mit den Alkalien sind etwas schwer löslich, besonders wenn das Wasser alkalisch ist oder Salze aufgelöst enthält. Das vanadinsaure Ammoniak ist z. B. in einer Auflösung von Chlorammonium fast unlöslich. Es ist dies eine sehr beachtenswerthe Thatsache, da durch diese Eigenschaft des vanadinsauren Ammoniaks die Vanadinsäure bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen abgeschieden, und von ähnlichen Säuren getrennt werden kann. Schon eine Lösung von Chlorammonium schlägt aus einer neutralen Lösung des vanadinsauren Ammoniaks, oder aus einer der neutralen Kalisalze oder Natronsalze das vanadinsaure Ammoniak als ein weifses Pulver nieder, aber erst wenn die Flüssigkeit vollkommen mit Chlorammonium gesättigt ist, wird das vanadinsaure Ammoniak fast vollständig gefällt. — In Alkohol sind die vanadinsauren Salze gröfstentheils fast nicht löslich.

Die vanadinsauren Salze können bei gleicher Base von verschiedener Farbe und in mehreren Sättigungsstufen erhalten werden. Die vanadinsauren Salze mit Säureüberschufs sind fast immer orangeroth, jedoch einige nur gelb, was gewöhnlich von den Dimensionen der Krystalle abhängt, da die gröfseren gewöhnlich roth sind. Unter den neutralen vanadinsauren Salzen indessen giebt es verschiedene, welche bisweilen farblos, bisweilen stark gelb sind. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb geben fast alle Basen mehr oder weniger rein gelbe neutrale Salze mit der Vanadinsäure. Allein verschiedene der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und alkalischen Erden, die Oxyde des Zinks, des Cadmiums, des Bleis und gewissermaafsen auch das des Silbers, geben aufserdem auch farblose Salze, ohne dafs eine Verschiedenheit in der Neutralität der Salze eintritt. Gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das farblose über; bei einer Temperatur, die noch nicht die des kochenden Wassers erreicht, verliert es schnell seine Farbe und wird farblos, es mag aufgelöst sein, oder in einer Flüssigkeit liegen, in welcher man es erwärmt. Salze, welche farblos werden können, verlieren auch die Farbe ohne Erhitzen, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläfst, besonders wenn ein Ueberschufs von Base zugegen ist, was bei den gelben Salzen der Alkalien sogar nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obgleich dieser Ueberschufs nicht mit dem Salze verbunden wird, und eben sowohl aus kohlensaurem wie aus reinem Alkali bestehen kann.

Werden daher die gelben Auflösungen der sauren vanadinsauren Alkalien bis zum Kochen erhitzt, so verändern sie ihre Farbe nicht. Die neutralen Auflösungen der vanadinsauren Alkalien hingegen von derselben stark gelben Farbe werden durch Erhitzen vollkommen farblos und bleiben es auch nach dem Erkalten.

Die weiſse Lösung des neutralen vanadinsauren Kalis giebt mit Chlorbaryum einen weiſsen voluminösen Niederschlag. Die gelbe Lösung des Salzes hingegen bringt eine gelblichweiſse Fällung hervor, die nicht voluminös ist. Sie wird mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur so weiſs, wie die durch eine weiſse Lösung des Kalisalzes hervorgebrachte, nimmt aber nicht die voluminöse Beschaffenheit an. — Eine gelbe Lösung von saurem vanadinsaurem Kali giebt mit Chlorbaryum einen gelblichweiſsen Niederschlag, der weder durch langes Stehen, noch durch Erhitzen weiſs wird.

Mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt sowohl die weiſse, als auch die gelbe Lösung des neutralen vanadinsauren Kalis einen gelben Niederschlag hervor, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist; die Lösung hat eine schwach gelbliche Farbe. — Eine Lösung von saurem vanadinsaurem Kali verhält sich gegen salpetersaures Silberoxyd eben so.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul entsteht in beiden Lösungen ein röthlich gelber Niederschlag, der seine Farbe durch Erhitzen nicht verändert. Auch saures vanadinsaures Kali giebt einen ähnlichen Niederschlag. — In Salpetersäure ist die Fällung löslich; die Lösung hat eine gelbliche Farbe.

In der Lösung des neutralen und des sauren vanadinsauren Kalis wird durch schwefelsaures Kupferoxyd ein grünlich gelber Niederschlag erzeugt, der mit Ammoniak zwar eine blaue, aber etwas trübe Lösung giebt, aus welcher sich ein gelber Niederschlag bei längerem Stehen absondert.

In den weiſsen und gelben Lösungen des neutralen Kalisalzes bringt essigsaures Bleioxyd einen weiſslich gelben Niederschlag hervor, der aber schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Stehen vollkommen weiſs wird. Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd hingegen erzeugt darin einen gelblich weiſsen Niederschlag, der auch durch langes Stehen und durch Erhitzen nicht ganz weiſs wird.

Die vanadinsauren Salze haben keinen eigenthümlichen, von der Säure herrührenden Geschmack. Wenn sie mit einer Säure vermischt werden, werden sie gelb oder roth, aber diese Farbe verschwindet oft nach einiger Zeit, wenn die zugesetzte Säure eine der stärkeren ist, und im Ueberschuſs zugesetzt wird.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Vanadinsäure folgendermaaſsen: Für sich auf der Kohle schmilzt sie, und wird an der Be-

rührungsfläche mit der Kohle reducirt, in welche dieser Theil eindringt und sich darin befestigt; der gröfste Theil bleibt aber auf der Kohle, hat nun Farbe und Glanz von Graphit, und ist Vanadinsuboxyd. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure in der äufseren Flamme zu einem klaren Glase auf, das von einem geringen Zusatze farblos, von einem gröfseren aber gelb gefärbt ist; in der inneren Flamme wird das Glas schön grün, wie eine Perle, die durch Chrom grün gefärbt worden ist. Ist indessen die Perle sehr gefärbt, so erscheint sie, während sie noch heifs ist, bräunlich, und die schöne grüne Farbe kommt erst nach dem Erkalten zum Vorschein. Die blaue Farbe der Vanadinoxydsalze kann in den Flüssen nicht hervorgebracht werden, selbst nicht, wenn man ihnen Zinn zusetzt. Durch die äufsere Flamme wird die grüne Perle des Vanadins in Gelb umgeändert, und bei einem kleineren Zusatze der Vanadinverbindung ganz farblos geblasen. Dies ist besonders mit dem Boraxglase leicht zu bewirken. — Mit Soda schmilzt die Vanadinsäure zusammen und zieht sich in die Kohle, wird aber nicht zu Metall reducirt.

Aehnlich wie die Molybdänsäure und Wolframsäure bildet auch die Vanadinsäure mit dem Oxyde Verbindungen, die in Wasser löslich, und theils purpurfarben, theils grün (S. 526), theils orangegelb sind. Sie entstehen theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trockenem oder nassem Wege.

Das Vanadin läfst sich also besonders dadurch erkennen, dafs das neutrale vanadinsaure Ammoniak in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium unlöslich ist, und dafs die sauren Lösungen des Vanadins durch Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas eine blaue, und durch darauf folgende Neutralisation mit Ammoniak eine purpurrothe Farbe annehmen.

Sehr viele organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, Citronensäure, Zucker, Alkohol u. s. w. reduciren die Vanadinsäure zu Oxyd. Die gelben Lösungen der vanadinsauren Alkalien werden durch die nicht flüchtigen organischen Säuren allmälig blau gefärbt, schnell aber beim Erhitzen. Durch Essigsäure hingegen entfärbt sich nur die gelbe Lösung, namentlich beim Erhitzen.

XLIX. Chrom. Cr.

Das metallische Chrom hat eine weifsgraue Farbe, ist spröde, sehr hart und äufserst schwer schmelzbar. Es verändert sich an der Luft nicht, und wird auch beim Erhitzen, wenn es nicht fein zertheilt ist, nur oberflächlich oxydirt. Von Chlorwasserstoffsäure und von erwärmter verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasent-

wicklung aufgelöst, indem sich Chromoxydul bildet; von Salpetersäure wird es auch beim Erhitzen nicht verändert. Das durch Reduction von Chromchlorid vermittelst Natrium erhaltene metallische Chrom wird aber nach Fremy von Säuren gar nicht angegriffen. Aus Chromchlorid durch metallisches Zink reducirt, hat das Chrom das specifische Gewicht 6,81.

Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Chrom das Wasser und verwandelt sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Chromoxyd.

Chromoxydul. CrO.

Das Oxydul, in wasserfreiem Zustande, ist unbekannt. Das Hydrat, aus der Auflösung des Chromchlorürs durch Kalihydratauflösung erhalten, ist gelb; nach dem Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre dunkelbraun. Durch Beimengung von etwas Oxyd wird die Farbe schmutzig. In concentrirten Säuren ist es ohne Anwendung von Wärme nur langsam, in verdünnten fast gar nicht löslich; selbst mit Königswasser gekocht, ertheilt es diesem kaum eine Farbe. Beim Glühen, auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in Wasserstoffgas, wird es durch Zersetzung des Wassers in Oxyd verwandelt. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür, welches durch Behandlung des Chlorids mit Wasserstoffgas, aber bei sorgfältiger Vermeidung des Zutritts der kleinsten Menge von atmosphärischer Luft, erhalten wird, bildet weifse, seidenglänzende Krystalle, die sich in luftfreiem Wasser mit blauer, und in lufthaltigem Wasser mit grüner Farbe auflösen. Auflösungen von Kalihydrat bringen beim Zutritt oder wenigstens bei nicht völligem Ausschlufs der Luft in der Lösung unter Wasserstoffgasentwicklung eine braune Fällung hervor, welche ein Oxyd-Oxydul ist. Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle erzeugen eine schwarze Fällung von Schwefelchrom, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöst (Moberg und Péligot).

Lösungen von schwefelsaurem Chromoxydul mit schwefelsaurem Kali und mit schwefelsaurem Zinkoxyd, und von Chromchlorür mit Chlorzink gemengt, erhält man, wenn man metallisches Zink auf eine grüne Lösung von Chromalaun in heifsem Wasser, oder von grünem Chromchlorid beim Ausschlufs der Luft einwirken läfst. Es entwickelt sich zuerst Wasserstoffgas, und die grüne Farbe der Lösung geht in eine blaue über. Läfst man aber das Zink beim Ausschlufs der Luft viele Monate hindurch in Berührung mit den blauen Flüssigkeiten, so entfärben sich diese unter fortdauernder langsamer Entwicklung von Wasserstoffgas zuletzt vollständig, und alles Chrom scheidet sich als basisch schwefelsaures Chromoxyd oder als basisches Chromchlorid ab (Loewel).

Chromoxyd. Cr^2O^3.

Das Chromoxyd ist als Hydrat grünlichgrau, wenn es stärker getrocknet worden ist, grün. Es löst sich in Säuren leicht auf; die Auflösung hat, wenn bei derselben Wärme angewandt worden ist, oder wenn man das Hydrat mit warmem Wasser ausgewaschen hat, eine dunkle smaragdgrüne Farbe, selbst wenn sie verdünnt ist; bei durchscheinendem Kerzenlicht indessen erscheint die Farbe der Auflösung röthlich violet. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Chromoxydhydrat in unlösliches schwefelsaures Chromoxyd von blafs röthlich weifser Farbe. — Durch Erhitzen an der Luft verliert das Hydrat seinen Wassergehalt und verwandelt sich in braunes Chromsuperoxyd. Wenn es anfängt zu glühen, zeigt sich eine starke Feuererscheinung. Es entweicht dabei Sauerstoff, und das Superoxyd verwandelt sich in wasserfreies Oxyd. Beim Glühen in Wasserstoffgas und in Kohlensäuregas verliert das Chromoxydhydrat seinen Wassergehalt, und verwandelt sich ebenfalls unter Feuererscheinung in wasserfreies Oxyd. Die Feuererscheinung erfolgt in diesem Falle bei höherer Temperatur, als in atmosphärischer Luft. Durch die Einwirkung des Wasserstoffgases auch bei sehr hoher Temperatur erleidet es keine Reduction. Die Farbe des geglühten Oxyds ist dunkelgrün; nach dem Glühen ist es in Säuren unauflöslich; auch Schwefelsäure kann es selbst beim Kochen nicht verändern. Es bleibt durch diese Behandlung mit Schwefelsäure grün; hinzugefügtes Wasser löst dann nur eine kleine Menge Chromoxyd auf, und die Auflösung ist wenig grün gefärbt. — Die Farbe der krystallisirten Chromoxydsalze, besonders der Doppelsalze, welche durch die Verbindung mit Salzen entstehen, welche stärkere Basen enthalten (wie z. B. des Chromalauns), ist gewöhnlich dunkel violet, in grofsen Krystallen fast schwarz und undurchsichtig, die Auflösung derselben in kaltem Wasser ist bläulich violet, bei durchscheinendem Lichte röthlich. Wird die Auflösung gekocht, oder selbst nur schwach erhitzt, so wird sie smaragdgrün. Auch durch aufserordentlich langes Stehen wird eine kalt bereitete violete Chromoxydauflösung nach und nach smaragdgrün. — Die violeten Auflösungen geben krystallisirte Salze, besonders durch freiwilliges Abdampfen; die grünen Auflösungen geben beim Abdampfen gewöhnlich keine krystallisirten Salze, sondern bilden einen dunkelgrünen Syrup, der sich mit smaragdgrüner Farbe wieder in Wasser auflöst. Nach und nach kann durch freiwilliges Verdampfen die Farbe dieser Auflösung sich ins Blau-Violete ändern, und ein violetes Salz aus derselben anschiefsen. Erwärmt man aber eine grüne Chromoxydauflösung mit Salpetersäure, so wird sie nach dem Erkalten blau. — Aus der violeten Lösung des Chromalauns kann bei gewöhnlicher Tempe-

ratur die Schwefelsäure durch Chlorbaryum vollständig gefällt werden; aus einer grünen Lösung des Salzes wird aber die Schwefelsäure durch Chlorbaryum nur unvollständig niedergeschlagen, was sehr bemerkenswerth ist (Loewel). Der Geschmack der Chromoxydauflösungen ist süfs.

Durch Salpetersäure kann das Chromoxyd nicht höher zu Chromsäure oxydirt werden.

Die Auflösung des dem Chromoxyde entsprechenden Chromchlorids ist smaragdgrün. Abgedampft giebt sie einen dunkelgrünen Syrup, der beim Glühen an der Luft unter Chlorentwicklung sich in Chromoxyd verwandelt. — Das durch Sublimation, in einer Atmosphäre von Chlorgas erhaltene Chlorid hat eine schöne pfirsichrothe Farbe und ein glimmerartiges Ansehen; es ist sehr schwer flüchtig. Durch Erhitzen an der atmosphärischen Luft wird es unter Chlorentwicklung in Chromoxyd verwandelt. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, in Säuren und in verdünnten alkalischen Auflösungen. Auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt; die Säure kann von dem unveränderten Chlorid abdestillirt werden. Durch Erhitzen mit concentrirten Auflösungen von Kalihydrat und auch von kohlensauren Alkalien wird es zersetzt, doch äufserst schwierig und langsam. In einer Auflösung, die selbst eine nur sehr kleine Menge von Chromchlorür enthält, ist es leicht löslich. — In einer grünen Lösung des Chlorids kann durch salpetersaures Silberoxyd nicht der ganze Chlorgehalt als Chlorsilber gefällt werden, sondern nur zwei Drittel desselben; aus der blauen Modification hingegen kann auf diese Weise der ganze Chlorgehalt niedergeschlagen werden (Péligot).

Die blau violeten Auflösungen der Chromoxydsalze verhalten sich gegen manche Reagentien anders, als die grünen, welche aus jenen durch Kochen entstanden sind. Nach Siewert rührt die Farbenänderung der Chromoxydlösungen daher, dafs die violet gefärbten neutralen Salze in saure und in basische Salze zerfallen, welche beide grün sind. Das saure salpetersaure Chromoxyd giebt aber eine blaue Auflösung.

Kalihydrat bringt in beiden, wenn es in geringer Menge hinzugesetzt wird, einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor, der sich mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Die Farbe der Auflösung ist dann immer grün. Eine Auflösung von Chlorammonium fällt daraus schon in der Kälte einen voluminösen Niederschlag von Chromoxyd, der beim Kerzenlicht röthlich violet erscheint. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist farblos. — Wird die Auflösung des Chromoxyds in dem Ueberschufs von Kalihydrat gekocht, so schlägt sich das aufgelöste Chromoxyd mit grüner Farbe vollstän-

dig nieder, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist wasserhell. Auch beim Kerzenlicht ist die Farbe dieses Niederschlages grün. — Setzt man zu einer Lösung des Chromoxyds in Kalihydrat eine Lösung von übermangansaurem Kali, so bildet sich chromsaures Kali und es scheidet sich Manganoxydhydrat aus (Reynoso). — Die Lösung des Chromoxyds in Kalihydrat bringt mit mehreren Lösungen stark basischer Oxyde in Kalihydrat Fällungen hervor, die aus Chromoxyd mit dem basischen Oxyde bestehen. Lösungen von Zinkoxyd und von Bleioxyd in Kalihydrat geben damit Niederschläge von grüner Farbe, und die ganze Menge des Chromoxyds wird bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Ueberschufs dieser Lösungen gefällt, so dafs die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit ganz farblos erscheint.

Ammoniak giebt in beiden Arten der Chromoxydauflösungen einen graublauen Niederschlag von Ammoniak enthaltendem Chromoxydhydrat. Beim Kerzenlichte sieht dieser Niederschlag ganz violet aus. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, und enthält noch Chromoxyd aufgelöst, und zwar um so mehr, je mehr Ammoniak hinzugefügt worden ist. Durch längeres Kochen kann das Chromoxyd vollständig gefällt werden.

Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt in Chromoxydauflösungen einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, welcher indessen noch Kohlensäure enthält. Er wird durch längeres Stehen fast blau, und sieht beim Kerzenlichte violet aus. Durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wird aber sehr viel vom Niederschlag wieder aufgelöst, so dafs dann die über demselben stehende Flüssigkeit grün ist und später bläulich erscheint. — In einem sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels löst sich das gefällte Oxyd vollständig auf. Aus dieser Auflösung wird durch Kochen nichts gefällt.

Saures kohlensaures Kali fällt unter Brausen aus der Chromoxydauflösung einen hellgrünen Niederschlag, der eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie der, welcher durch kohlensaures Kali erhalten wird. Durch einen Ueberschufs des Reagens kann eine vollständige Auflösung erhalten werden, die grünlich gefärbt ist. Nach und nach setzt sich aus derselben ein Niederschlag ab, der durch Stehen bläulich wird; ebenso färbt sich die darüber stehende Flüssigkeit, aber in einem sehr geringen Grade. — Beim Kerzenlicht sieht der Niederschlag violet aus.

Kohlensaures Ammoniak wirkt ähnlich.

Phosphorsaures Natron bringt in der neutralen blauen Chromoxydauflösung einen blau violeten Niederschlag hervor, der schwer ist und sich bald senkt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist höchst schwach röthlich violet gefärbt. — In der grünen Chromoxyd-

auflösung wird durch phosphorsaures Natron zuerst keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit bildet sich ein voluminöser grüner Niederschlag, der auch beim Kerzenlicht grün aussieht. — Ist eine grüne Chromoxydauflösung durch Erhitzen mit Salpetersäure in eine blaue verwandelt worden, so giebt sie, wenn die freie Säure beinahe mit Ammoniak gesättigt worden ist, mit phosphorsaurem Natron einen blau violeten Niederschlag, und verhält sich, wie eine ursprünglich blaue Auflösung.

Setzt man zu einer blauen Chromoxydauflösung eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, und darauf Ammoniak im Uebermaafs, so erhält man eine blau violete Flüssigkeit ohne einen Niederschlag. Nach sehr langer Zeit bildet sich ein blauer Niederschlag, aber es bleibt noch viel Chromoxyd aufgelöst, welches die Auflösung violet färbt. Durch Kochen entsteht dieser Niederschlag sogleich. Die Auflösung eines schweflichtsauren Alkalis wirkt wie die reine schweflichte Säure. — Setzt man zur grünen Chromoxydauflösung schweflichte Säure, so erhält man durch Ammoniak sogleich einen grünen Niederschlag, aber viel Chromoxyd bleibt aufgelöst, welches der Flüssigkeit eine roth violete Färbung giebt.

Oxalsäure erzeugt in den Chromoxydauflösungen keinen Niederschlag. — Bei Gegenwart von Chromoxyd kann aus einer neutralen Lösung die Kalkerde nicht vollständig durch die Lösung eines neutralen oxalsauren Salzes gefällt werden.

Cyankalium bewirkt eine graugrünliche Fällung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschufs von Cyankalium nicht löslich ist. Durch längeres Kochen wird der Niederschlag theilweise aufgelöst, indem sich Chromcyankalium bildet.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus beiden Arten der Chromoxydauflösungen das Chromoxyd gänzlich, wiewohl langsam und erst nach ziemlich langer Zeit. Der Niederschlag ist immer grünlich, und die über demselben stehende Flüssigkeit ganz farblos.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, auch Gerbsäure bewirken keine Fällung. Auch wenn zu den Chromoxydauflösungen etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, entstehen keine Niederschläge.

Chromsaures Kali färbt eine saure Chromoxydauflösung dunkel braungelb; beim Zusatz von Ammoniak entsteht dann ein braungelber Niederschlag von Chromsuperoxydhydrat, während die über demselben stehende Flüssigkeit braungelb gefärbt bleibt. In einer neutralen Chromoxydauflösung entsteht durch Zusatz einer Auflösung von chromsaurem Kali sogleich ein gelber Niederschlag von chrom-

saurem Chromoxyd, und die über demselben stehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt.

Schwefelammonium bringt in einer neutralen Chromoxydauflösung unter Brausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen grünlichen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in sauren und neutralen Chromoxydauflösungen keine Fällung.

Die neutralen auflöslichen Salze des Chromoxyds röthen das Lackmuspapier. Die Auflösungen der Chromoxydsalze werden durch Kochen, auch wenn dasselbe lange fortgesetzt wird, nicht gefällt. Durch Glühen werden die in Wasser auflöslichen Salze des Chromoxyds zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Chromoxyds lösen sich in ungeglühtem Zustande meistentheils in Säuren auf. Die Auflösungen dieser Verbindungen verhalten sich oft wie saure Auflösungen des reinen Chromoxyds, und man kann daher in ihnen die Säure, mit welcher das Chromoxyd die in Wasser unlöslichen Verbindungen bildete, oft leicht übersehen. Manche Chromoxydverbindungen sind aber vollständig unauflöslich, selbst in den stärksten Säuren. Zu diesen gehört namentlich das röthlich weifse schwefelsaure Chromoxyd mit Ueberschufs an Schwefelsäure, welches durch Erhitzen des Chromoxydhydrates mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, so wie auch das grüne schwefelsaure Chromoxyd-Kali, das durch Schmelzen von Chromoxyd (auch von geglühtem) mit saurem schwefelsaurem Kali und durch Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser bereitet worden ist. Diese Verbindungen werden durch Ammoniak nicht verändert, aber durch längeres Kochen mit Kalihydrat zersetzt, so dafs sie sich dann in Säuren auflösen.

Durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali werden diese unlöslichen Verbindungen des Chromoxyds am besten zersetzt. Das Chromoxyd wird hierbei vollständig zu Chromsäure oxydirt; die geschmolzene Masse enthält chromsaures Alkali, und ist in Wasser ganz auflöslich, wenn in der unlöslichen Chromoxydverbindung nicht Stoffe vorhanden waren, welche mit der Chromsäure unlösliche Verbindungen geben, oder welche in der Auflösung des kohlensauren Alkalis unlöslich sind. Durch Schmelzen mit salpetersauren Alkalien wird das Chromoxyd in allen Verbindungen in Chromsäure verwandelt, die sich mit dem Alkali des salpetersauren Salzes verbindet.

Auf nassem Wege läfst sich in saurer Lösung das Chromoxyd durch ein Gemisch von Salpetersäure oder Schwefelsäure und chlorsaurem Kali, und in alkalischer Lösung durch Bleisuperoxyd, übermangansaures Kali und Chlorgas zu Chromsäure oxydiren.

Vor dem Löthrohre erkennt man das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen smaragdgrünen Farbe, welche durch dasselbe den Flüssen mitgetheilt wird. Durch die bloſse Flamme des Löthrohrs wird das Chromoxyd nicht verändert. In Borax löst es sich sehr langsam auf. Auf Platindraht in der äuſseren Flamme ist das Glas, so lange es warm ist, gelb, und bei einem gröſseren Zusatze dunkelroth, nach dem Erkalten gelbgrün. In der inneren Flamme ist die Farbe des Glases schön grün. In Phosphorsalz wird es zu einem klaren Glase aufgelöst, das warm nicht so schön rein grün erscheint, wie nach dem Erkalten. In der inneren Flamme erscheint die grüne Farbe noch etwas dunkler. Von Soda wird das Chromoxyd auf Platindraht in der äuſseren Flamme zu einem dunkel braungelben Glase aufgelöst, das beim Erkalten undurchsichtig und gelb wird. In der inneren Flamme wird das Glas undurchsichtig und nach dem Erkalten grün. Auf Kohle kann das Oxyd durch Soda nicht reducirt werden (Berzelius).

Die meisten Verbindungen des Chromoxyds lassen sich also im trockenen Zustande schon in kleinen Mengen durch das Löthrohr von anderen ähnlichen unterscheiden. Von den Kupferoxydverbindungen können sie durch das Verhalten in den Flüssen in der inneren Löthrohrflamme, namentlich auch bei einem Zusatze von Zinn, unterschieden werden, welches letztere auf die Chromoxydflüsse keinen Einfluſs ausübt. — In den Auflösungen erkennt man die Chromoxydsalze an der Farbe, welche bei allen, wenigstens nach dem Erhitzen, grün ist. Sie unterscheiden sich von den grünen Auflösungen anderer Substanzen dadurch, daſs in ihnen durch Schwefelwasserstoffwasser kein Niederschlag und überhaupt keine Veränderung hervorgebracht wird. — Wie die Chromoxydverbindungen von den Verbindungen des Vanadinoxyds sich gut unterscheiden lassen, soll weiter unten bei der Chromsäure gezeigt werden.

Die Gegenwart von nicht-flüchtigen organischen Säuren, namentlich von Weinsteinsäure, kann das Verhalten der Chromoxydauflösungen gegen Reagentien wesentlich verändern. Ist diese Säure zu Chromoxydauflösungen gesetzt, so entsteht zwar durch Ammoniak in denselben ein graugrünlicher Niederschlag, aber viel Chromoxyd bleibt aufgelöst; die blauen und grünen Chromoxydauflösungen verhalten sich in dieser Hinsicht fast gleich. Erhitzt man aber nach dem Zusatze von Ammoniak das Ganze, so löst sich der Niederschlag auf; nach dem Erkalten bleibt die Auflösung klar. Sie hat eine smaragdgrüne Farbe. — Ist aus einer Auflösung von neutralem oder saurem chromsaurem Kali durch Weinsteinsäure die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden, so hat die Auflösung eine roth violete Farbe;

durch Ammoniak wird sie, auch bei gewöhnlicher Temperatur, smaragdgrün, ohne einen Niederschlag fallen zu lassen.

Chromsuperoxyd. CrO^2.

Es entsteht, wenn Chromoxydhydrat beim Zutritt der Luft stark, aber nicht bis zum Glühen, erhitzt wird; das Oxydhydrat verändert dadurch seine grüne Farbe, nachdem es sein Wasser verloren hat, in eine braune, und oxydirt sich höher zu Chromsuperoxyd. Wird dasselbe bis zum Glühen erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff, und das Superoxyd verwandelt sich unter Feuererscheinung in wasserfreies grünes Oxyd.

Das Superoxyd mit Chlornatrium gemengt, und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt nur Chlorgas und nicht rothe Dämpfe von Chromoxychlorid. Auch mit reiner Chlorwasserstoffsäure erhitzt, giebt es nur Chlorgas, und löst sich darin auf; die Auflösung enthält Chromchlorid. Eine Auflösung von Kalihydrat läfst es unverändert, und löst aus ihm keine Chromsäure auf.

Das Hydrat des Superoxyds entsteht durch Vermischen von Auflösungen von schwefelsaurem Chromoxyd und von saurem chromsaurem Kali unter Zusatz von Ammoniak. Durch langes Auswaschen mit Wasser wird es zersetzt, und Chromsäure aufgelöst, so dafs endlich nur Chromoxydhydrat zurückbleibt. Kocht man es mit einer Auflösung von Kalihydrat, so geschieht die Zersetzung leichter, indem sich chromsaures Kali auflöst und Chromoxydhydrat zurückgelassen wird. Wird das Hydrat vorsichtig erhitzt, so verliert es sein Wasser, und hinterläfst wasserfreies Superoxyd von schwarzer Farbe, das jedoch ein dunkelbraunes Pulver giebt (Krüger).

Chromsäure. CrO^3.

Die Chromsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein braunrothes Pulver oder scharlachrothe Krystalle. Erwärmt wird sie schwarz. Erhitzt man sie auf einem Platinblech, so zersetzt sie sich in Chromoxyd und in Sauerstoffgas, wobei, durch das Glühen des Chromoxyds, eine Feuererscheinung entsteht. Hat man die Säure durch Abdampfen aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten, so zeigt beim Erhitzen derselben das entstehende Chromoxyd diese Feuererscheinung nicht. Die Säure zerfliefst an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit; sie löst sich in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkel gelbrothen Flüssigkeit auf, die, wie concentrirte Schwefelsäure, Papier und andere organische Substanzen zerfrifst. Mit mehr Wasser verdünnt ist die Auflösung gelb oder rothgelb, wie die des sauren chromsauren Kalis; sie schmeckt sauer und röthet das Lackmuspapier, welches beim Trocknen aber gebleicht wird. Die Haut des Körpers erhält durch

sie eine gelbe Farbe. Auch in Alkohol löst sie sich leicht auf, doch zersetzt sie sich in dieser Auflösung schnell. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braungelben Flüssigkeit auf; bei längerem Erhitzen, bis zur anfangenden Verflüchtigung der Schwefelsäure, wird die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung erst zu chromsaurem Chromoxyd, dann aber zu Chromoxyd reducirt, das mit der Schwefelsäure in Wasser zum Theil mit grüner Farbe auflösliches, zum Theil unlösliches schwefelsaures Chromoxyd bildet. Verdünnte Schwefelsäure bringt diese Wirkung nicht hervor.

Das der Chromsäure analog zusammengesetzte Superchlorid ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Aber ein Oxychlorid, eine Verbindung dieses Superchlorids mit Chromsäure ($Cr Cl^3 + 2 Cr O^3$) entsteht leicht, wenn man chromsaure Salze mit Chlornatrium mengt, dieses Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und etwas erwärmt. Es ist eine blutrothe, starke rothe Dämpfe ausstofsende Flüssigkeit. In vielem Wasser löst sie sich auf; die Auflösung enthält Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure, die sich bei einer gewissen Concentration gegenseitig zersetzen (siehe weiter unten).

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien Salze, die in Wasser auflöslich sind. Sie entstehen, wenn Chromoxyd oder Chromoxydverbindungen mit salpetersauren Alkalien, oder mit den Hydraten der Alkalien, oder auch mit kohlensauren Alkalien beim Zutritt der Luft geglüht werden. Im letzteren Falle ist aber eine sehr bedeutende Hitze dazu erforderlich. Die neutralen Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien sind gelb, die sauren orangeroth; die wässerigen Auflösungen dieser Salze haben dieselbe Farbe. Die färbende Kraft der chromsauren Alkalien ist sehr bedeutend, und selbst sehr kleine Mengen derselben können grofse Mengen von Wasser sehr deutlich gelb färben. Werden die Lösungen der sauren chromsauren Alkalien sehr verdünnt, so wird die Farbe derselben gelb, fast wie die der neutralen Salze. — Die Lösungen der sauren chromsauren Alkalien färben das blaue Lackmuspapier gelb; beim Trocknen erscheint dasselbe gebleicht. Setzt man zu den gelben Auflösungen der neutralen Salze irgend eine nicht desoxydirende Säure, so färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, indem sich saures chromsaures Alkali bildet. Dies geschieht auch im Anfange durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, doch zersetzt diese nach einiger Zeit die Chromsäure. — Auch schwache Säuren, wie Essigsäure, bewirken diese Veränderung. — Fügt man zu der orangerothen Lösung der sauren chromsauren Alkalien Alkalihydrat, oder auch kohlensaures Alkali, so wird sie wiederum gelb gefärbt. Im letzteren Falle kann bei gewöhnlicher Temperatur kein Brausen von weggehender Kohlensäure bemerkt

werden, das erst beim Erhitzen eintritt. — Mit den meisten Erden und mehreren Metalloxyden bildet die Chromsäure Verbindungen, die in Wasser und bisweilen auch in verdünnten Säuren schwerlöslich oder unlöslich sind. Sie haben gewöhnlich eine gelbe oder rothe Farbe. Manche gelben unlöslichen chromsauren Verbindungen bekommen, wenn sie basisch werden, eine ähnliche rothe Farbe, wie das saure chromsaure Kali. Dies ist der Fall bei dem Niederschlage des chromsauren Bleioxyds, dessen gelbe Farbe durch einen Zusatz von Ammoniak in eine rothe verwandelt wird. Mit Erden und Metalloxyden bildet die Chromsäure nicht saure Salze. — Da man sich oft der chromsauren Alkalien als Reagens für mehrere Basen bedient, so ist im Vorhergehenden das Verhalten dieser Basen gegen eine Auflösung von chromsaurem Kali angegeben worden.

Aus einer Lösung von neutralem oder saurem chromsaurem Kali wird bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde auch nach langem Stehen nur ein Theil der Chromsäure als chromsaure Baryterde abgeschieden, ein anderer Theil bleibt in der Lösung. Durch ein auflösliches Baryterdesalz wird aber die Chromsäure vollständig gefällt, da die chromsaure Baryterde in Wasser, wie auch in sehr stark verdünnten Säuren besonders in Essigsäure nicht löslich ist.

In den chromsauren Salzen, deren Basen zu den schwachen gehören, wird durch Glühen die Chromsäure unter Sauerstoffgasentwicklung in Chromoxyd verwandelt. Auch die überschüssige Säure in den sauren alkalischen Salzen erleidet, aber erst durch sehr heftiges Glühen, dieselbe Veränderung; das Chromoxyd ist dann mit neutralem chromsaurem Alkali gemengt, und kann durch Auflösung desselben vermittelst Wasser als krystallinische grüne Blättchen erhalten werden. Die neutralen alkalischen Salze werden durch Erhitzen nicht verändert.

Die unlöslichen chromsauren Salze, namentlich die chromsaure Baryterde, erleiden bei gewöhnlicher Temperatur nur eine schwache Zersetzung durch Lösungen kohlensaurer Alkalien. Letztere färben sich gelb, aber die Einwirkung hört auf, wenn sich eine gewisse Menge von chromsaurem Kali gebildet hat. Giefst man dann die gelbe alkalische Flüssigkeit vom Ungelösten ab, und ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali, so wird diese von Neuem gelb gefärbt, und durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens kann man es endlich, doch erst nach langer Zeit dahin bringen, dafs die chromsaure Baryterde vollständig in kohlensaure Baryterde umgewandelt wird. Wendet man die Lösungen der kohlensauren Alkalien aber kochend an, so wird schon nach zweimaliger Behandlung mit kohlensaurem Alkali eine vollständige Zersetzung der chromsauren Baryterde be-

wirkt. Die Zersetzung der chromsauren Baryterde wird aber vollständig verhindert, wenn man zu der Lösung des kohlensauren Alkalis noch eine hinreichende Menge von neutralem chromsaurem Alkali hinzufügt.

Concentrirte Schwefelsäure verändert beim Erhitzen selbst die concentrirten Auflösungen der chromsauren Salze nicht. Aus den trockenen chromsauren Salzen aber wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoffgas entwickelt, und es bildet sich dabei unlösliches schwefelsaures Chromoxyd, oder Verbindungen desselben mit anderen schwefelsauren Salzen.

Salpetersäure verändert die Chromsäure in den chromsauren Salzen nicht. Wird aber zu der concentrirten Auflösung der Chromsäure oder eines chromsauren Alkalis rothe rauchende Salpetersäure gesetzt, so findet schon in der Kälte eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt. Die Auflösung wird dadurch erst dunkelbraun, und enthält dann chromsaures Chromoxyd; endlich wird sie grünblau. Beim Erhitzen erfolgt diese Veränderung schneller. Die grünblaue Flüssigkeit wird durch Verdünnen mit Wasser noch mehr blau, und verhält sich nach der Sättigung mit Ammoniak gegen phosphorsaures Natron mehr wie eine blaue Chromoxydauflösung (S. 535).

Die chromsauren Salze werden in ihren Auflösungen, wie die Auflösung der Chromsäure selbst, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es entwickelt sich dabei Chlor, und die Chromsäure wird zuerst zu chromsaurem Chromoxyd, und endlich zu Chromoxyd reducirt. Diese Zersetzung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur und in einer verdünnten Auflösung sehr langsam, beim Erhitzen und in einer concentrirten Auflösung schneller; doch dauert es sehr lange, bis die Zersetzung vollendet ist. Am schnellsten ist die Zersetzung vollendet, wenn man die trockenen chromsauren Salze gepulvert mit starker Chlorwasserstoffsäure so lange kocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Auflösung ist dann aus dem Orangerothen durchs Braune ins Smaragdgrüne übergegangen. — Enthielt das chromsaure Salz Schwefelsäure, so kann erst nach Zersetzung der Chromsäure durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart der Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes entdeckt werden. — Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst und dann das Ganze erhitzt, so kann das sich entwickelnde Chlorgas an seiner eigenthümlichen Farbe erkannt werden.

Wird zu der Auflösung eines neutralen chromsauren Alkalis eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen, so entsteht sogleich zuerst ein gelbbrauner Niederschlag, der durch mehr

hinzugefügtes Eisenoxydulsalz zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit sich auflöst, die sich durch einen noch gröfseren Zusatz desselben in eine grüne Auflösung verwandelt, welche Chromoxyd enthält. Saures chromsaures Kali verhält sich gegen Eisenoxydulsalze ähnlich.

Setzt man zu der Auflösung eines neutralen chromsauren Alkalis Zinnchlorür, so entsteht erst nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine grüne, Chromoxyd enthaltende Flüssigkeit. Eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali wird durch Zinnchlorür sogleich grün, auch ohne Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

Schwefelammonium fällt aus einer neutralen Auflösung eines alkalischen chromsauren Salzes einen schönen grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat. Vollständig wird das Chrom erst nach dem Erhitzen als Oxyd ausgeschieden. Der Niederschlag ist mit Schwefel gemengt, der ungelöst zurückbleibt, wenn man das Oxydhydrat in einer Säure auflöst. — In einer Auflösung eines sauren chromsauren alkalischen Salzes wird durch Schwefelammonium sogleich ein bräunlich grüner Niederschlag erzeugt. Durch Kochen wird auch in diesem Falle alles Chrom als grünes Oxydhydrat ausgeschieden.

Fügt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes, zu welcher eine Säure, z. B. Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure, gesetzt worden ist, oder zu der Auflösung der Chromsäure selbst, einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach einiger Zeit grün, indem sich die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, welches in der angewandten Säure aufgelöst bleibt. Es wird hierbei Schwefel ausgeschieden, und, wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, keine Schwefelsäure gebildet. Wenn man die Auflösung etwas erwärmt, während Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet wird, so geschieht die Zersetzung der Chromsäure in Chromoxyd schneller; aber es bildet sich dann viel Schwefelsäure, und daher ist die Menge des sich ausscheidenden Schwefels geringer. Es versteht sich, dafs hierbei kein Metalloxyd zugegen sein darf, das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt werden kann. Die vom Schwefel abfiltrirte Elüssigkeit verhält sich wie eine Auflösung von Chromoxyd.

Oxalsäure reducirt die Chromsäure in der Auflösung eines chromsauren Salzes unter Kohlensäuregas-Entwicklung allmälig zu Chromoxyd, schneller durch Erhitzen. Die Auflösung sieht rothviolet aus. Mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, wird die Flüssigkeit smaragdgrün, ohne einen Niederschlag fallen zu lassen.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes eine Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, und fügt dann ein schweflichtsaures Salz hinzu, so wird aus diesem, wenn eine gehörige Menge von dem

chromsauren Salze vorhanden ist, keine schweflichte Säure entwickelt, sondern die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welches die Flüssigkeit grün färbt. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht durch schweflichte Säure weit schneller, als durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoffgas. Diese grüne Auflösung des Chromoxyds wird durch Ammoniak nicht gefällt (S. 536).

Metallisches Zink bewirkt in der Auflösung eines neutralen und selbst eines sauren chromsauren Salzes keine Veränderung. Wird aber zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so wird durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd die Flüssigkeit grün gefärbt. Dafs die Reduction noch weiter geht, ist oben S. 532 bemerkt worden.

Wenn man die chromsauren Salze, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, mit Chlornatrium zusammenreibt, sie in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet (S. 540). — Wendet man statt der Chlorverbindung eine Bromverbindung an, so entwickelt sich ein Gas, das fast dieselbe Farbe hat, und sich ebenfalls zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche indessen aus reinem Brom besteht.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Chromsäure in den chromsauren Verbindungen wie Chromoxyd (S. 538).

Die Chromsäure zeigt also so viele charakteristische Eigenschaften, dafs sie nicht leicht mit einer anderen Säure verwechselt werden kann. Durch die leichte Reduction zu Chromoxyd kann sie besonders gut erkannt werden, da sich dasselbe nicht nur in Auflösungen, sondern auch durch das Löthrohr leicht entdecken läfst. Wenn man in einer sehr verdünnten Auflösung eines chromsauren Salzes die Chromsäure mit Sicherheit erkennen will, so fällt man sie am besten durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul; durch das Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls erhält man Chromoxyd, das man in der kleinsten Menge durch das Löthrohr untersuchen kann.

Die Chromsäure oder überhaupt die Verbindungen des Chroms können aber leicht mit denen des Vanadins verwechselt werden. Die Verbindungen beider färben Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohr auf dieselbe Weise grün. Beide unterscheiden sich aber dadurch, dafs in der äufseren Flamme die grünen Perlen des Vanadins in Gelb umgeändert werden, während die des Chroms, wenigstens die des Phosphorsalzes, in der äufseren und inneren Flamme grün sind. — Die Chromsäure und die Vanadinsäure sind beide roth, und geben

beide Salze, die eine gelbe Farbe haben, und deren Auflösungen durch Zusatz einer Säure roth werden. Indessen behalten die Auflösungen der chromsauren alkalischen Salze beim Erhitzen ihre Farbe, die der vanadinsauren werden aber dadurch farblos. Die Chromsäure ist in Wasser leicht löslich, die Auflösung schmeckt scharf sauer; die Vanadinsäure ist, wenn sie nicht zugleich auch Vanadinoxyd enthält (in welchem Falle die Auflösung eine grüne Farbe hat), in Wasser sehr schwer auflöslich, daher die Auflösung, obgleich sie eine gelbe Farbe hat, geschmacklos ist. Die Chromsäure verliert beim Glühen Sauerstoff, und verwandelt sich in Oxyd, was bei der Vanadinsäure nicht der Fall ist (S. 527). — Das Oxyd des Chroms ist grün, in Alkali unauflöslich, wenigstens nach dem Kochen, es oxydirt sich beim Glühen nicht, wenn es nicht mit starken Basen gemengt ist, und ist in Wasser unauflöslich. Das Oxyd des Vanadins ist auch grün, wenn es Vanadinsäure enthält, aber dann löslich in Wasser und in Alkali, und oxydirt sich beim Glühen. Der entscheidendste Unterschied beider Oxyde ist der, dafs das Chromoxyd mit Kohle innig gemengt, und das Gemenge in einem Strome von Chlorgas stark geglüht, ein sehr schwer flüchtiges krystallinisches pfirsichblüthrothes Chlorid giebt (S. 534), während die Oxyde des Vanadins, auch das indifferente Suboxyd, auf gleiche Weise behandelt, flüchtiges flüssiges Vanadinsuperchlorid geben (S. 524).

Auch durch das Verhalten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten sauren Auflösungen gegen einen Ueberschufs von Ammoniak läfst sich die Vanadinsäure von der Chromsäure unterscheiden (S. 531).

Ueberchromsäure. Cr^2O^7.

Diese Verbindung des Chroms, welche in der blauen Flüssigkeit enthalten ist, die durch vorsichtiges Mischen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsaurem Kali im Ueberschufs und von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, ist äufserst unbeständig. Sie zersetzt sich in dieser Auflösung in sehr kurzer Zeit in Chromsäure und Sauerstoff. Beim Schütteln der obigen Mischung mit Aether nimmt dieser die blaue Verbindung vollständig auf. Läfst man den Aether, auch bei niedriger Temperatur, verdampfen, so hinterläfst diese blaue Lösung, welche beständiger als die wässrige ist, nur Chromsäure.

Wird die Lösung in Aether mit einer geringen Menge von Kalihydrat geschüttelt, so dafs der Aether noch schwach blau gefärbt bleibt, so reagirt die unterstehende wässrige Lösung neutral und ist eigenthümlich braunviolet gefärbt; durch einen Ueberschufs von Kalihydrat bildet sich Chromsäure unter Entwicklung von Sauerstoff (Aschoff).

Gegen reducirende Substanzen verhält sich die Ueberchromsäure, wie die Chromsäure.

Eine grofse Menge von organischen Substanzen reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Besonders schnell geschieht diese Reduction in den Auflösungen der chromsauren Salze durch nicht-flüchtige organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure, vorzüglich, wenn sie damit erhitzt werden, wobei das Kohlensäuregas unter Brausen entweicht. Setzt man zu einer Auflösung von neutralem chromsaurem Kali Weinsteinsäure, so wird die gelbe Auflösung wie durch andere Säuren orangeroth, und es setzt sich ein bedeutender Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali ab. Mit der Zeit wird die Auflösung roth violet, was weit schneller durch Kochen geschieht. Durch Ammoniak im Uebermaafs wird die Auflösung in beiden Fällen smaragdgrün, ohne dafs ein Niederschlag erscheint. — Citronensäure verändert die Auflösung des chromsauren Kalis weit langsamer als Weinsteinsäure. Nach längerer Zeit bildet sich aber eine Auflösung, die ein merkwürdiges Farbenspiel zeigt; sie ist grün, aber bei durchscheinendem Lichte braunroth. Durch Kochen wird die Reduction der Chromsäure beschleunigt. Ammoniak im Uebermaafs bewirkt keine Fällung; die Flüssigkeit wird braun violet. — Essigsäure bewirkt keine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, selbst wenn die Auflösung lange gekocht wird. — Andere nicht saure organische Substanzen wie Zucker, Alkohol u. s. w. bewirken in den Auflösungen der chromsauren Alkalien nur äufserst langsam eine theilweise Reduction der Chromsäure. Etwas schneller erfolgt sie dadurch in den Auflösungen der sauren chromsauren Salze; eine Entwicklung von Kohlensäure ist aber dann nicht zu bemerken. Setzt man aber einige Tropfen von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Reduction, besonders beim Erwärmen, äufserst rasch, und das Kohlensäuregas entweicht dabei unter Brausen. Fügt man zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung eines chromsauren Salzes Alkohol hinzu, so wird die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd aufserordentlich beschleunigt. Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Reduction der Chromsäure bedeutend, wenn sie gemeinschaftlich mit Chlorwasserstoffsäure zu Auflösungen chromsaurer Salze gesetzt werden. — Wird krystallisirte Chromsäure mit starkem Alkohol so befeuchtet, dafs die atmosphärische Luft nicht von der Chromsäure abgeschlossen wird, so wird dieselbe mit Heftigkeit und unter solcher Wärmeentwicklung zersetzt, dafs der überschüssige Alkohol sich entzündet. Aether wirkt ähnlich.

L. Arsenik. As.

Das künstlich dargestellte Arsenik, so wie das in der Natur vorkommende (Scherbenkobalt) bildet, wenn es einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, Rinden und concentrische Schalen von schwarzer Farbe, ohne metallischen Glanz, die aber im Bruch stahlgrau und stark metallisch glänzend sind. Frisch sublimirt, hat es ebenfalls in nicht zu dünnen Rinden Metallglanz, in sehr dünnen Ueberzügen erscheint es aber schwarz, und in noch dünneren sogar braun. Das metallisch glänzende Arsenik von stahlgrauer Farbe läuft an der Luft an, verliert den metallischen Glanz, wird schwarz und verwandelt sich in Arseniksuboxyd. Man kann das Arsenik auch in deutlichen rhomboedrischen Krystallen erhalten, wie das Antimon und das Wismuth, die nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar sind. In trockener atmosphärischer Luft erhält sich der metallische Glanz des Arseniks. Wird Arsenik unter Einwirkung von Luft mit Wasser in Berührung gebracht, so verwandelt es sich nach und nach in arsenichte Säure. — Das Arsenik ist spröde und läfst sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich gänzlich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe haben einen sehr charakteristischen knoblauchartigen Geruch, durch welchen die geringsten Spuren von Arsenik sicher und leicht erkannt werden können. Wird jedoch das Arsenik in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so schmilzt es bei Rothglühhitze. Wenn das Arsenik beim Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt wird, so verflüchtigt es sich mit einem weifsen Rauche, der aus arsenichter Säure besteht; bei stärkerer Hitze oder beim Erhitzen in Sauerstoffgas brennt es mit einer blassen bläulichen Flamme. Das specifische Gewicht des Arseniks ist 5,7 bis 5,95.

Von schwacher Salpetersäure wird das Arsenik beim Erhitzen oxydirt, aber fast nur zu arsenichter Säure, die in sehr geringer Menge in der Salpetersäure aufgelöst wird. Stärkere Salpetersäure oxydirt das Arsenik beim Erhitzen zu Arseniksäure. In Chlorwasserstoffsäure ist das Arsenik nicht löslich, aber einige Arsenikmetalle, wie Arsenikzinn und Arsenikzink, können sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas auflösen. Durch Chlorgas wird das metallische Arsenik schon bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenikchlorid ($As\,Cl^3$) verwandelt. — Selbst bei starker Hitze werden Wasserdämpfe durch metallisches Arsenik nicht zersetzt.

Wird eine Auflösung von irgend einer oxydirten Arsenikverbindung oder von Chlorarsenik zu verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in welche metallisches Zink gelegt worden ist, gesetzt, so scheidet sich zwar Arsenik metallisch aus, aber es entwickelt sich neben Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas. Wendet

man statt der Auflösung einer oxydirten Arsenikverbindung eine Auflösung von Schwefelarsenik in Kalilösung an, so wird nur sehr wenig, aber doch etwas Arsenikwasserstoffgas neben dem Wasserstoffgas entbunden. Leitet man das Gemenge von Arsenikwasserstoffgas und von Wasserstoffgas, nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet worden ist, durch eine enge Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und erhitzt diese an einer Stelle durch eine Flamme bis zum Glühen, so setzt sich nicht weit von der erhitzten Stelle ein Spiegel von metallischem Arsenik ab, auch wenn die kleinsten Mengen von einer Arsenikverbindung angewandt worden waren. Das Arsenikwasserstoffgas zersetzt sich nämlich schon durch Glühen in Wasserstoffgas und in metallisches Arsenik.

Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gasgemenge strömt, nicht, zündet dieses aber an, so brennt es mit einer weifslichen Flamme, und unter Ausstofsung eines weifsen Rauches von arsenichter Säure. Hält man in die Flamme einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte oder eine Porcellanschale, so setzen sich darauf schwarze, bei sehr kleinen Mengen von Arsenik braune Flecken von metallischem Arsenik ab. Diese Flecke, sowie auch der in der erhitzten Glasröhre abgesetzte Metallspiegel, haben sehr viele Aehnlichkeit mit dem metallischen Antimon, welches aus dem Antimonwasserstoffgas auf ganz ähnliche Weise erhalten worden ist (S. 422). Durch die Einwirkung der Hitze wird das Antimonwasserstoffgas leichter vollständig zersetzt, als das Arsenikwasserstoffgas. Strömt letzteres, mit vielem Wasserstoffgas gemengt, langsam durch eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase und von kleinem Durchmesser, so mufs dieselbe auf einer Strecke von wenigstens $\frac{1}{4}$ Fufs Länge zum Glühen erhitzt werden, wenn alles Arsenik sich aus dem Gase ausscheiden, und reines Wasserstoffgas entweichen soll, dessen Flamme auf weifsem Porcellan keine Metallflecke mehr absetzt. Es soll weiter unten gezeigt werden, wie sich die kleinen Mengen von metallischem Antimon und Arsenik am sichersten unterscheiden lassen. — Wird das Gemenge von Wasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so wird das Arsenikwasserstoffgas zersetzt; es bildet sich arsenichte Säure, welche aufgelöst bleibt, und metallisches Silber, welches sich ausscheidet.

Die Verbindungen des metallischen Arseniks mit anderen Metallen (Arsenikmetalle) verhalten sich bei erhöhter Temperatur verschieden. Die höheren Arsenikverbindungen der Metalle geben beim Ausschlufs der Luft ein Sublimat von metallischem Arsenik, und verwandeln sich in niedrige, welche bei der höchsten Temperatur ihren Arsenikgehalt nicht fahren lassen. Es sind dies namentlich die Verbindungen des Arseniks mit dem Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer

Mit der Löthrohrflamme, auch beim Zutritt der Luft, erhitzt, geben daher die höhern Arsenikstufen der Metalle leicht den charakteristischen knoblauchartigen Geruch des Arseniks, und bei einer auch nur kleinen Menge der Verbindung kann dieser Arsenikgeruch schon in weiter Entfernung bemerkt werden. Bei den niederen Arsenikstufen dieser Metalle hingegen ist es oft schwer, denselben deutlich wahrzunehmen. Denn wenn sie stark beim Zutritt der Luft erhitzt werden, so geben sie oft nur arsenichte Säure, welche diesen knoblauchartigen Geruch nicht zeigt. Um ihn zu erhalten, mufs man die Verbindung rösten, darauf auf Kohle in einem guten Reductionsfeuer behandeln, und dann sogleich die Probe unter die Nase führen. Oft erhält man nur einen Arsenikgeruch, wenn man die geröstete Probe mit Soda auf Kohle beim Reductionsfeuer schmelzt. Aber sehr kleine Mengen von Arsenik, namentlich wenn sie mit sehr vielem Eisen, Kobalt und Nickel verbunden sind, findet man auch auf diese Weise nicht, und nur durch eine Untersuchung auf nassem Wege kann man sich von der Gegenwart des Arseniks in ihnen überzeugen.

Werden die Arsenikmetalle mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickeln einige, namentlich die mit Zink und Zinn, neben dem Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas; andere sind darin unlöslich oder fast unlöslich, wenn auch die mit dem Arsenik verbundenen Metalle von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, wie z. B. Arseniknickel und Kupfernickel, Speiskobalt und Arsenikeisen. Nur wenn diese Arsenikmetalle wenig Arsenik enthalten, löst sich ein Theil des mit dem Arsenik verbundenen Metalls in der Chlorwasserstoffsäure auf; wie dies z. B. bei der künstlich bereiteten Nickelspeise der Fall ist. Entwickelt man durch metallisches Eisen vermittelst Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure Wasserstoffgas, und setzt darauf eine Auflösung von arsenichter Säure hinzu, so erhält man zwar neben dem Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas, aber schwieriger und weniger, als wenn statt des Eisens Zink angewandt worden ist. — Durch Salpetersäure werden die Arsenikmetalle vollständig oxydirt; aber das Arsenik verwandelt sich gröfstentheils nur in arsenichte Säure, wenn man nicht starke Salpetersäure anwendet. Enthalten sie daher viel Arsenik, so kann sich nach der Oxydation mit Salpetersäure arsenichte Säure, die in Salpetersäure sehr wenig auflöslich ist, abscheiden. Durch Königswasser werden die Arsenikmetalle leichter oxydirt, und das Arsenik in ihnen in Arseniksäure verwandelt. Dasselbe geschieht auch, wenn die Arsenikmetalle mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden.

Wird Arsenik mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, und man erhält eine braune Masse, die im Inneren schwarz ist. Sie besteht aus Arsenikkalium und arsenicht-

saurem Kali, das beim Glühen sich unter Abscheidung von Arsenik in arseniksaures Kali verwandelt. Wird die Masse mit Wasser behandelt, so entwickelt sich aus ihr Arsenikwasserstoffgas. Kocht man metallisches Arsenik in gepulvertem Zustande mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat, so bildet sich arsenichtsaures Kali unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Arseniksuboxyd. AsO.

Es entsteht durch Oxydation des metallischen Arseniks an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Die verschiedenen allotropischen Modificationen des metallischen Arseniks haben eine verschiedene Neigung, in dieses Suboxyd sich zu verwandeln. Für sich erhitzt, zerfällt es in arsenichte Säure und in metallisches Arsenik. Wird es mit einer nicht oxydirenden Säure behandelt, so wird es auf gleiche Weise zersetzt; die Säure löst die arsenichte Säure auf, und das Arsenik bleibt ungelöst zurück. Lange mit lufthaltigem Wasser in Berührung, oxydirt es sich nach und nach zu arsenichter Säure.

Arsenichte Säure. AsO^3.

Die im Handel vorkommende arsenichte Säure bildet entweder ein weifses Pulver, oder eine weifse glasartige, spröde Masse mit muschligem Bruche; sie ist im letzteren Falle durchsichtig und durchscheinend, aber nur unmittelbar oder einige Zeit nach ihrer Bereitung. Durch längeres Liegen wird sie undurchsichtig und porcellanartig, ohne dafs sie dabei Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Die arsenichte Säure behält ihre glasartige Beschaffenheit, wenn sie bei gänzlichem Ausschlufs der Luft, oder unter Wasser oder Alkohol aufbewahrt wird. Krystallisirt erhält man die arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Wasser oder in Säuren in Gestalt von regulären Octaëdern; durch Sublimation bekommt man sie ebenfalls oft in dieser Gestalt.

Die arsenichte Säure, die eins der stärksten Gifte ist, verflüchtigt sich, wenn man sie im Kleinen erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, als ein weifser Rauch. Sie wird, wenn man sie in gröfseren Massen erhitzt, weich, und kann in mehr verschlossenen Gefäfsen unter dem Druck, den ihr eigenes Gas ausübt, schmelzen. Der Rauch der arsenichten Säure riecht nicht nach Knoblauch, wenn die Säure beim Erhitzen mit keinen Substanzen in Berührung kommt, welche sie reduciren können. Ist dies aber der Fall, so verbreitet sich beim Erhitzen der bekannte knoblauchartige Geruch, welchen nur die Dämpfe des metallischen Arseniks entwickeln. Erhitzt man daher arsenichte Säure auf Glas oder auf Platinblech, so verflüchtigt sie sich, ohne nach Knoblauch zu riechen, wenn sie rein und mit keinen organischen Substanzen gemengt war; erhitzt man sie aber auf glühenden Kohlen oder

auf einem Eisenblech, so zeigt sich der erwähnte knoblauchartige Arsenikgeruch.

Die arsenichte Säure ist in Wasser sehr schwer auflöslich; in kochendem Wasser löst sie sich leichter auf, als in kaltem. Beim Erkalten der gesättigten heifsen Auflösung scheidet sich wasserfreie arsenichte Säure in Octaëdern ab. Die concentrirte Auflösung der arsenichten Säure in kaltem Wasser kann ziemlich weit abgedampft werden. Die Auflösung röthet das blaue Lackmuspapier nur sehr schwach oder gar nicht. Wird die wässerige Lösung der arsenichten Säure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine sehr geringe Spur von arsenichter Säure mit den Wasserdämpfen.

Das der arsenichten Säure entsprechende Chlorid ist eine flüchtige Flüssigkeit. Es bildet sich, wenn metallisches Arsenik mit Chlorgas behandelt wird, oder wenn ein Gemenge von arsenichter Säure und Chlornatrium mit überschüssig zugesetzter concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Durch wenig Wasser wird es sogleich und mit Heftigkeit in arsenichte Säure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die sich aber nicht in hinreichender Menge erzeugt, um die arsenichte Säure aufgelöst zu erhalten. Der gröfste Theil derselben scheidet sich daher bei der Behandlung mit wenig Wasser aus, und bildet mit demselben eine milchichte Flüssigkeit, die aber durch mehr Wasser vollständig klar wird.

Die arsenichte Säure wird von manchen Säuren leichter, von anderen schwerer, als von Wasser aufgelöst. Sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt aus einer warmen sauren Auflösung beim Erkalten eben so in Octaëdern heraus, wie aus einer warmen wässerigen Auflösung. Am löslichsten ist die arsenichte Säure, die glasartige sowohl wie die porcellanartige, in Chlorwasserstoffsäure, von welcher besonders beim Erhitzen eine bedeutende Menge aufgenommen wird. Hat man glasartige Säure in Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr grofser Theil heraus, und hierbei findet eine Lichterscheinung statt. Beim Krystallisiren der porcellanartigen Säure, oder der, welche schon einmal durch Krystallisation erhalten worden war, aus einer erkalteten Auflösung in Chlorwasserstoffsäure findet diese Lichterscheinung nicht statt.

Wird eine Auflösung der arsenichten Säure in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich anfangs höchst wenig Arsenikchlorid; nur wenn die Lösung concentrirt wird, destillirt dasselbe im aufgelösten Zustand über, zuletzt geht etwas arsenichte Säure über, und es bleibt kein Rückstand in der Retorte, wenn dieselbe zuletzt stark erhitzt wird. Setzt man zu einer solchen Lösung eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefel-

säure, etwa ein gleiches Volumen, so wird bei der Destillation gleich anfangs mit den Wasserdämpfen viel Chlorarsenik verflüchtigt, und es destillirt so lange dasselbe über, bis die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt; dann verflüchtigen sich nur Spuren von arsenichter Säure und von Chlorwasserstoffsäure; die rückständige Schwefelsäure enthält gar keine Chlorwasserstoffsäure mehr, aber noch bedeutende Mengen von arsenichter Säure; die concentrirte Schwefelsäure kann daher eine theilweise Zersetzung des Chlorarseniks bewirken. Wird hingegen viel Chlornatrium mit wenig arsenichter Säure gemengt, dann mehr oder weniger Wasser und endlich concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, so destillirt alles Arsenik als Chlorarsenik über.

Verdünnte *Schwefelsäure* löst beim Erhitzen bedeutend weniger als Chlorwasserstoffsäure von der arsenichten Säure auf. Salpetersäure löst nur sehr geringe Mengen von arsenichter Säure auf, ohne sie, wenn sie verdünnt ist, selbst beim Erhitzen merklich in Arseniksäure zu verwandeln, was erst durch stärkere Salpetersäure oder schneller durch Königswasser geschieht.

Wird eine wässerige Lösung von arsenichter Säure mit verdünnter Salpetersäure versetzt und das Ganze der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik; der Rückstand in der Retorte aber ist nach gehöriger Concentration in Arseniksäure verwandelt. Auch wenn zu einer Auflösung von arsenichter Säure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzugefügt, und dann das Ganze destillirt wird, so entweicht kein Arsenik, sondern nur salpetrichte Säure und Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt Arseniksäure zurück. Der Erfolg bleibt derselbe, wenn zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung der arsenichten Säure neben der Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird. Es verflüchtigt sich kein Arsenik, und es bleibt Arseniksäure in der Retorte zurück.

Wenn man zu einer wässerigen Lösung der arsenichten Säure chlorsaures Kali, und darauf nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so verflüchtigen sich bei der Destillation nur geringe Spuren von arsenichter Säure; eben so auch, wenn man arsenichte Säure in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und dann nach und nach chlorsaures Kali hinzufügt. Es bildet sich Arseniksäure.

Wird durch eine Lösung von arsenichter Säure in Chlorwasserstoffsäure so viel Chlorgas geleitet, als davon aufgenommen wird und das Ganze dann der Destillation unterworfen, so verflüchtigen sich nur äufserst geringe Spuren von arsenichter Säure, welche durch das überschüssige Chlorgas in der Flüssigkeit der Vorlage zu Arseniksäure oxydirt werden. Fast die ganze Menge des Arseniks bleibt als Arseniksäure in der Retorte zurück.

Essigsäure löst nur geringe Mengen von arsenichter Säure auf.

Auflösungen von Alkalien lösen die arsenichte Säure weit leichter als Wasser auf; auch von kohlensauren Alkalien wird sie aufgelöst. Man bemerkt jedoch, wenn man gepulverte arsenichte Säure mit der Auflösung eines kohlensauren Alkalis übergiefst, kein Brausen von entweichendem Kohlensäuregas; beim Erhitzen entweicht die Kohlensäure unter Brausen, das aber nicht sehr stark ist. — Aus einer Auflösung von arsenichter Säure in Ammoniak scheidet sich durch längeres Stehen reine arsenichte Säure oft in sehr grofsen Octaëdern ab.

Die arsenichte Säure scheint nur mit den Alkalien Verbindungen zu bilden, die in Wasser löslich sind. Die Verbindungen derselben mit Erden und eigentlichen Metalloxyden scheinen unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich zu sein. Die Gegenwart der arsenichten Säure bewirkt oft, dafs viele Metalloxyde durch Alkalien unfällbar werden; so löst sich z. B. das arsenichtsaure Kupferoxyd in einer Auflösung von Kalihydrat auf. (Siehe weiter unten.)

In den neutralen Auflösungen der arsenichten Säure mit den Alkalien bringen verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure, auch Essigsäure, sogleich keine Fällungen von arsenichter Säure hervor, sondern erst nach sehr langer Zeit; Chlorwasserstoffsäure aber sogleich; in einem Uebermaafs der hinzugesetzten Säure ist der Niederschlag aber auflöslich. Auch eine Auflösung von Oxalsäure fällt die arsenichte Säure sogleich aus der Auflösung des arsenichtsauren Kalis.

Die Auflösung der arsenichten Säure in Wasser giebt keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium. Sättigt man aber die freie Säure durch Ammoniak, so bewirkt sie in einer Auflösung von Chlorcalcium sogleich einen starken weifsen Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde; in einer Auflösung von Chlorammonium, so wie von allen anderen ammoniakalischen Salzen, ist derselbe leicht auflöslich. Der Niederschlag entsteht daher nicht, wenn man sehr viel arsenichte Säure mit wenig Chlorcalcium zusammenbringt, und dann mit Ammoniak übersättigt. Die arsenichtsaure Kalkerde bleibt in der grofsen Menge des arsenichtsauren Ammoniaks aufgelöst.

In einer Auflösung von Chlorbaryum entsteht durch die mit Ammoniak gesättigte Auflösung von arsenichter Säure nicht sogleich ein Niederschlag von arsenichtsaurer Baryterde, sondern erst nach längerer Zeit. Dasselbe geschieht in einer Auflösung von Chlorstrontium, doch erfolgt dann der Niederschlag der arsenichtsauren Strontianerde bei kleinen Quantitäten erst nach mehreren Tagen, und ist noch unbedeutender, als der in einer Auflösung von Chlorbaryum bewirkte Niederschlag.

Barytwasser wird nur unbedeutend getrübt, wenn man es im Ueberschusse zu einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure setzt; **Strontianwasser** wird gar nicht dadurch getrübt. Wenn hingegen **Kalkwasser** im Ueberschusse zu einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser gesetzt wird, so bringt es einen bedeutenden Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde hervor, der in überschüssiger arsenichter Säure löslich ist. In einer Auflösung von Chlornatrium ist die gefällte arsenichtsaure Kalkerde aufserordentlich schwer auflöslich; noch schwerer löst sie sich in einer Auflösung von salpetersaurem Kali auf, doch ist sie nicht ganz unlöslich darin.

In der Auflösung des arsenichtsauren Kalis giebt Chlorcalcium sogleich einen starken voluminösen Niederschlag; Chlorbaryum zuerst keine, aber nach einiger Zeit eine starke gallertartige Fällung; Auflösungen von Strontianerdesalzen bewirken jedoch selbst nach längerer Zeit nur eine schwache Trübung und einen geringen Niederschlag.

Wird eine wässerige Auflösung der arsenichten Säure längere Zeit mit **kohlensaurer Baryterde** bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch die gröfste Menge der arsenichten Säure aufgelöst. Aber auch wenn die Auflösung der arsenichten Säure mit **kohlensaurer Kalkerde** längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird, so bleibt eine sehr grofse Menge der arsenichten Säure in der Auflösung. Setzt man noch Chlorammonium hinzu, so wird gar keine arsenichte Säure gefällt.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt keine Fällung in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure. Setzt man aber etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein starker Niederschlag von arsenichtsaurer Magnesia, der in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Er löst sich aber in einer Auflösung von Chlorammonium auf; es wird indessen eine ziemlich bedeutende Menge derselben dazu erfordert.

Wird frisch durch Ammoniak gefälltes, gut ausgewaschenes **Eisenoxydhydrat**, in Wasser suspendirt, mit einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so bleibt nichts von letzterer aufgelöst, und die Flüssigkeit, die sich gut vom Eisenoxyde abfiltriren läfst, ist frei von arsenichter Säure. Die Mengung des Eisenoxyds mit dem arsenichtsauren Eisenoxyde läfst sich gut auswaschen, ohne trübe durchs Filtrum zu gehen.

Essigsaures und **salpetersaures Bleioxyd** bringen keine Niederschläge in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure hervor. In einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung der arsenichten Säure giebt eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nur dann einen Niederschlag von arsenichtsaurem Bleioxyd, wenn sie nicht zu ver-

dünnt ist. In der Auflösung des arsenichtsauren Kalis geben die Auflösungen des salpetersauren und essigsauren Bleioxyds sogleich einen starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblichweifse Opalisirung hervor. Sättigt man aber die freie Säure durch eine höchst geringe Menge von Ammoniak, so entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd, der in verdünnter Salpetersäure leicht auflöslich ist. Hat man nur wenig von der Silberoxydauflösung zu einem Ueberschusse der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure gesetzt, so ist der durch etwas Ammoniak entstandene gelbe Niederschlag des arsenichtsauren Silberoxyds sehr leicht und vollständig in mehr Ammoniak, oder vielmehr in dem entstandenen arsenichtsauren Ammoniak löslich. Ist aber ein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd zur Auflösung der arsenichten Säure hinzugefügt worden, so entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd, der nur schwer und nicht ganz vollständig in vielem Ammoniak auflöslich ist. Setzt man darauf etwas Salpetersäure hinzu, so dafs das Ammoniak noch vorwaltet, so löst sich der Niederschlag in dem entstandenen salpetersauren Ammoniak auf. Wenn daher eine nur geringe Menge des gelben Niederschlages in viel Salpetersäure aufgelöst worden ist, so erscheint er durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak oft nicht wieder. Wird der gelbe Niederschlag mit nur etwas Ammoniak versetzt, so dafs er noch nicht gelöst wird, so wird er durch Kochen zwar von schmutzig gelber Farbe; es findet indessen noch keine Reduction des Silberoxyds statt. Hat man ihn indessen in einem Ueberschusse von Ammoniak gelöst, so scheidet sich zwar durch Kochen Anfangs kein metallisches Silber aus, aber nach einiger Zeit versilbern sich einige Stellen des Glases. — Der gelbe Niederschlag des arsenichtsauren Silberoxyds ähnelt dem, der in Auflösungen phosphorsaurer Salze durch salpetersaures Silberoxyd entsteht; er ist jedoch von nicht so blasser gelber Farbe, und in Essigsäure leichter auflöslich, als das phosphorsaure Silberoxyd. — In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali giebt salpetersaures Silberoxyd einen starken weifsen Niederschlag, der nur einen geringen Stich ins Gelbliche hat. Er wird aber gelb, wenn eine Auflösung von Kalihydrat hinzugefügt wird. Wird der gelbe Niederschlag des arsenichtsauren Silberoxyds mit einer Lösung von Kalihydrat gekocht, so wird er schwarz. Nach hinlänglichem Kochen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat enthält er kein Arsenik mehr, und besteht entweder aus reinem Silber oder aus einer Mengung von Silber und Silberoxydul; in der Lösung ist arseniksaures Kali enthalten. Behandelt man das arsenichtsaure Silberoxyd bei

gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Kalihydrat, so wird es nach längerer Zeit auch schwarz, aber die Lösung enthält neben arseniksaurem Kali noch viel arsenichtsaures Kali.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure einen weifsen Niederschlag von arsenichtsaurem Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist. In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der durch längeres Stehen grau wird. Ist ein Uebermaafs von arsenichtsaurem Kali hinzugefügt worden, so wird der Niederschlag nach sehr kurzer Zeit grau, und beim Kochen wird metallisches Quecksilber abgeschieden.

Eine Quecksilberchloridauflösung trübt die Auflösung der arsenichten Säure nicht, erzeugt aber in der Auflösung des arsenichtsauren Kalis einen starken weifsen Niederschlag.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch Auflösungen von arsenichter Säure, und von Salzen der arsenichten Säure, nachdem dieselben mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden sind, Gold metallisch mit gelber Farbe abgeschieden. Die Ausscheidung erfolgt langsam, schneller beim Erwärmen.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure fast keine Trübung hervor. Wird aber die freie Säure durch eine geringe Menge von Kalihydrat oder von Ammoniak gesättigt, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenichtsaurem Kupferoxyd (Scheele's Grün), der für die arsenichte Säure sehr charakterisirend ist. In einem Ueberschusse von Ammoniak und auch von Kalihydrat ist dieser Niederschlag auflöslich; die Auflösung hat in beiden Fällen eine fast gleiche blaue Farbe. Aus der blauen Auflösung in Kalihydrat sondert sich beim Stehen rothbraunes Kupferoxydul ab; die Flüssigkeit wird farblos und enthält arseniksaures Kali. Die blaue Auflösung in Ammoniak bleibt aber auch nach längerer Zeit unverändert. — In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali oder Natron wird sogleich durch schwefelsaures Kupferoxyd der zeisiggrüne Niederschlag des arsenichtsauren Kupferoxyds erzeugt.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bringen in den wässerigen Auflösungen der arsenichten Säure keine Veränderung hervor.

Galläpfeltinctur verändert die Auflösung der arsenichten Säure nicht.

Uebermangansaures Kali wird durch eine wässerige Auflösung von arsenichter Säure sogleich entfärbt; es bildet sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages. Eine Auflösung von ar-

senichtsaurem Kali wird durch übermangansaures Kali in eine braune Flüssigkeit verwandelt.

Neutrales chromsaures Kali erzeugt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure nach einiger Zeit einen grünen voluminösen Niederschlag. Saures chromsaures Kali bringt eine grüne Fällung von dichterer Beschaffenheit hervor. Die Auflösung des arsenichtsauren Kalis färbt die Auflösungen des neutralen und sauren chromsauren Kalis, letztere sogleich, erstere nach einiger Zeit, grün, und nach längerem Stehen verwandeln sich beide in grüne Gallerten.

Durch Jodkalium wird die Lösung der arsenichten Säure nicht verändert.

Eine Auflösung von Jod in Jodkalium wird durch eine Lösung von arsenichter Säure oder arsenichtsaurem Alkali unter Bildung von Arseniksäure entfärbt.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure eine gelbe Färbung, und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsenik hervor. Setzt man indessen zu der Auflösung der arsenichten Säure etwas Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser der gelbe Niederschlag sogleich. Dieser Niederschlag ist in Schwefelammonium, sowie in Kalihydrat und Ammoniak, und selbst in kohlensauren Alkalien, wie auch in borsauren beim Erhitzen, leicht auflöslich. Werden diese Lösungen durch eine Säure übersättigt, so fällt das gelöste Schwefelarsenik nieder, ohne dafs sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Durch die Löslichkeit in Alkalien und in Schwefelammonium kann man das Schwefelarsenik leicht vom Schwefelcadmium unterscheiden.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelarsenik selbst bei starkem Erhitzen nicht zersetzt und aufgelöst. Für sich erhitzt schmilzt es und sublimirt sich beim Ausschlufs der Luft unverändert. Löst man das Schwefelarsenik in Ammoniak auf, setzt zu der Auflösung salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs, filtrirt das entstandene Schwefelsilber, und sättigt die filtrirte Lösung genau mit Salpetersäure, so erhält man einen gelben Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd. War indessen das Schwefelarsenik mit Schwefel gemengt, und man verfährt mit demselben ebenso, so erhält man einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd. — Aus dem Schwefelarsenik läfst sich nicht durch Kohle bei erhöhter Temperatur das Arsenik metallisch abscheiden. Wird aber das Schwefelarsenik mit trockenem kohlensaurem Kali oder Natron, oder besser mit dem leichtflüssigen Gemenge beider Carbonate gemengt und das Gemenge in einem kleinen Kölbchen erhitzt, so bildet sich in dem Halse des Kölbchens ein Spiegel von metallischem Arsenik. Die geschmolzene Masse enthält

arseniksaures Natron und fünffach Schwefelarsenik, verbunden mit Schwefelnatrium. Schmelzt man das Gemenge von Schwefelarsenik und von kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen stärkeren Spiegel von metallischem Arsenik. — Wird das Schwefelarsenik mit Cyankalium in einem kleinen Kölbchen geschmolzen, so erhält man auch aus den kleinsten Mengen einen Spiegel von metallischem Arsenik, aber die ganze Menge des Arseniks wird nicht dadurch verflüchtigt. Denn es hat sich neben Rhodankalium ein Schwefelsalz aus Schwefelkalium mit Schwefelarsenik gebildet, das der Einwirkung des Cyankaliums widersteht. — Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, so entwickelt sich neben Cyanwasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas, und es wird Schwefelarsenik gefällt. Wird eine wässerige Lösung der arsenichten Säure mit einer Lösung von Zinnchlorid versetzt, so entsteht in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser zwar ein gelber Niederschlag, welcher indessen nach kurzer Zeit braun wird. Noch schneller geschieht dies, wenn zu der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist. Die braune Farbe des gefällten Schwefelmetalles hat Aehnlichkeit mit der, welche der Niederschlag zeigt, der durch Schwefelwasserstoff in Zinnchlorürlösungen entsteht.

Schwefelammonium giebt in einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser keinen Niederschlag; durch eine verdünnte Säure wird indessen aus dieser Flüssigkeit gelbes Schwefelarsenik gefällt.

Metallisches Zink fällt aus einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure kein oder fast kein metallisches Arsenik. Setzt man aber zu derselben Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas das Arsenik metallisch als schwarzes Pulver und schwarzer Ueberzug auf dem Zink gefällt.

Metallisches Kupfer überzieht sich beim Erhitzen mit einer mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung der arsenichten Säure, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, mit einem eisengrauen Ueberzug von Arsenikkupfer, welcher sich beim Behandeln des Kupfers mit Ammoniak vom Kupfer ablöst.

Bringt man die kleinste Menge von arsenichter Säure, weit weniger als der kleinste Stecknadelknopf, in eine kleine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, fügt darauf eine etwas gröfsere Menge von essigsaurem Kali oder Natron hinzu, erhitzt das Ganze über der Spirituslampe, so wird beim Schmelzen ein Theil der Säure zu Arsenik reducirt; es entwickelt sich aber dabei zugleich ein eigenthümlicher, sehr unangenehmer, charakteristischer Geruch von

Kakodyl, wodurch die kleinsten Mengen der arsenichten Säure erkannt werden können.

Werden die arsenichtsauren Salze mit Chlorammonium gemengt erhitzt, so wird das Arsenik verflüchtigt, und die mit der arsenichten Säure verbunden gewesenen Basen bleiben als Chlormetalle zurück.

In den in Wasser unlöslichen Verbindungen der arsenichten Säure mit Basen erkennt man bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege die Gegenwart derselben dadurch, dafs man sie in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, und entweder aus dieser Auflösung die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder dafs man, wenn das Oxyd, mit welchem die arsenichte Säure verbunden ist, ebenfalls aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und dann einen Ueberschufs von Schwefelammonium hinzusetzt, wodurch die arsenichte Säure als Schwefelarsenik aufgelöst wird, während die Basen als Schwefelmetalle ungelöst bleiben; nach dem Filtriren fällt man aus der Auflösung das Schwefelarsenik durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Diesen letzteren Weg wählt man bei der qualitativen Untersuchung der grünen Malerfarben, welche wesentlich aus arsenichtsaurem Kupferoxyd bestehen.

Weit leichter indessen, als durch qualitative Untersuchungen auf nassem Wege, läfst sich die arsenichte Säure in ihren Verbindungen auf trockenem Wege entdecken. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, geben die meisten metallisches Arsenik; ebenso, wenn sie mit Kohlenpulver gemengt geglüht werden.

Mehrere arsenichtsaure Salze, und zwar solche, welche stärkere Basen enthalten, entwickeln durch blofses Erhitzen metallisches Arsenik, indem sie sich in arseniksaure Salze verwandeln. Je stärker die Base ist, um so leichter geschieht diese Umwandlung. Wenn man eine wässerige Lösung der arsenichten Säure mit einem Ueberschufs von Kalihydrat versetzt und eindampft, so hat sich schon durchs Abdampfen bis zur Trocknifs Arsenik metallisch abgeschieden und arseniksaures Kali gebildet; die Menge desselben vermehrt sich noch, wenn man den trockenen Rückstand stark, bis zum dunklen Rothglühen erhitzt. — Aus arsenichtsauren Salzen mit schwächeren Basen wird durch Erhitzen arsenichte Säure ausgetrieben, wie z. B. aus dem arsenichtsauren Kupferoxyd.

Wenn die arsenichte Säure mit Basen verbunden ist, welche sich durch Wasserstoffgas oder durch Kohle nicht zu Metall reduciren lassen, so erhält man auf diese Weise immer metallisches Arsenik; ist sie hingegen mit solchen Metalloxyden verbunden, welche sich durch Kohle leicht zu Metall reduciren lassen, so kann sich ein Arsenikmetall bilden, aus welchem durch Glühen kein Arsenik metallisch

verflüchtigt werden kann. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Menge der leicht reducirbaren, mit der arsenichten Säure verbundenen Base sehr bedeutend ist; ist sie geringer, so wird der Ueberschufs des Arseniks aus dem gebildeten Arsenikmetall durch die Hitze ausgetrieben.

Um vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Arseniks zu finden, behandelt man die arsenichtsauren Verbindungen auf Kohle mit der inneren Löthrohrflamme. Man mufs hierbei aber nicht unterlassen, die zu untersuchende Verbindung mit Soda zu mengen, ehe man sie der inneren Löthrohrflamme auf Kohle aussetzt, weil sich sonst die arsenichte Säure so schnell verflüchtigen kann, dafs der Geruch nicht deutlich bemerkt wird.

Es ist indessen schon oben S. 549 angeführt worden, dafs bisweilen kleine Mengen von arsenichter Säure sich nicht mit Sicherheit durch das Löthrohr auffinden lassen, wenn sie mit sehr grofsen Mengen von gewissen Metalloxyden gemengt sind. Dies ist der Fall, wenn Spuren der arsenichten Säure sich im Eisenoxyd finden, namentlich aus den ocherigen Absätzen aus Mineralwässern. In diesen findet man die arsenichte Säure, entweder indem man die Substanz mit Kalihydrat kocht, in welchem Fall der gröfste Theil der arsenichten Säure dadurch ausgezogen wird, oder, indem man nach der Auflösung des Eisenochers in Chlorwasserstoffsäure diese Auflösung im Marsh-schen Apparate behandelt, oder durch Schwefelwasserstoff das Arsenik als Schwefelarsenik abscheidet. Es ist anzurathen, die chlorwasserstoffsaure Auflösung mit schweflichter Säure zu erwärmen, ehe man sie mit Schwefelwasserstoff behandelt. Mit dem Schwefelarsenik fallen gewöhnlich zugleich kleine Mengen von Schwefelkupfer und Schwefelzinn, auch wohl von Schwefelantimon und Schwefelblei.

Oft gelingt es, bei diesen arsenichtsauren Verbindungen den Geruch des Arseniks durch die innere Flamme des Löthrohrs hervorzubringen, wenn man dieselben mit etwas metallischem Blei auf Kohle zusammenschmelzt.

Um mit grofser Bestimmtheit die Gegenwart des Arseniks in der kleinsten Menge von arsenichter Säure nachzuweisen, kann man zweckmäfsig auf folgende Weise verfahren: Man zieht eine Glasröhre an einem Ende so aus, dafs ihr Durchmesser so stark ist, wie der einer sehr dicken Stricknadel, und schmelzt die ausgezogene Spitze, die nicht über einen Zoll lang zu sein braucht, am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenichten Säure, die weniger als ein Milligramm betragen kann, bringt man nun in die Spitze, und schiebt dann einen feinen Splitter von der Löthrohrkohle, ungefähr einen halben Zoll lang, bis nahe an die Substanz. Darauf erhitzt man die Glasröhre vorsichtig an der Stelle, wo der Kohlensplitter liegt, und

erst wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze, so dafs die Dämpfe der arsenichten Säure über die glühende Kohle streichen müssen; die arsenichte Säure wird dann reducirt, und bildet in dem kälteren Theile der Glasröhre einen Spiegel von schwarzem metallischem Arsenik. Das Erhitzen geschieht in einer kleinen Flamme ohne Hülfe des Löthrohrs und nicht bei zu starker Hitze, weil sonst der ausgezogene Theil der Glasröhre zusammen schmelzen kann. Wenn die Menge der arsenichten Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug; es ist jedoch leicht, durch die Löthrohrflamme das Sublimirte zu einem schmalen Ringe von metallischem Arsenik zusammenzutreiben. Man schneidet nach dem Erkalten die Spitze ab und erhitzt die Röhre einen Augenblick, um sich durch die Entwicklung des knoblauchartigen Geruchs zu überzeugen, dafs der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsenik besteht. Man mufs nach dem Erhitzen die Glasröhre in senkrechter, nicht in horizontaler Lage an die Nase bringen, um deutlich den charakteristischen Geruch zu erhalten.

Wenn man bei dem angeführten Versuche statt des Kohlensplitters Kohlenpulver nimmt, so wird leicht etwas des Pulvers in den weiteren Theil der Röhre geschoben, wodurch dieser schwarz, oder doch schmutzig wird. Bei Anwendung des Kohlensplitters aber gelingt der Versuch immer.

Wenn man in kleinen Mengen von Verbindungen der arsenichten Säure mit Basen, die nicht leicht zu Metall reducirt werden können, — es sind die Alkalien, die alkalischen Erden, die Erden und die Oxyde des Mangans und Zinks, — die Gegenwart des Arseniks auffinden will, so schmelzt man die sorgfältig getrocknete Verbindung mit einem Stückchen Cyankalium, welches man aus einem gröfseren Stücke frisch herausschlägt, in einer am untern Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Glasröhre von ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll äufserem Durchmesser zusammen. Schon beim dunklen Rothglühen, wobei das Cyankalium sogleich schmilzt, wird die arsenichte Säure reducirt, und es setzt sich das metallische Arsenik in dem Halse des Kölbchens als ein glänzender schwarzer Spiegel ab. Es ist nicht nöthig, die Hitze durch das Löthrohr zu verstärken. Die Kugel an dem Kölbchen darf nicht zu klein sein, da bei der ersten Einwirkung der Hitze, wenn das Cyankalium zu schmelzen anfängt, ein Schäumen stattfindet, wodurch etwas des geschmolzenen Salzes in den Hals des Kölbchens, der sorgfältig gereinigt sein mufs, steigen könnte. Man wendet, wie bei allen ähnlichen Versuchen, das im Handel vorkommende Cyankalium an, das cyansaures Kali enthält. Man hat oft angerathen, dem Cyankalium etwas kohlensaures Natron hinzuzufügen, was aber nur von Nachtheil ist, da das Schmelzen dadurch nicht erleichtert und das Schäumen vermehrt werden kann.

Wenn auf diese Weise aus einer arsenichtsauren Verbindung das Arsenik metallisch dargestellt werden soll, so darf dieselbe nicht stark mit organischen Substanzen verunreinigt sein, weil dann das durch das Glühen derselben erzeugte empyreumatische Oel eine kleine Menge von Arsenik verdecken könnte.

Statt mit Cyankalium kann man die arsenichtsaure Verbindung auch mit Kohle oder mit oxalsaurer Kalkerde oder oxalsaurem Natron gemengt in dem Kölbchen erhitzen, jedoch ist dieses weniger zu empfehlen.

Enthält eine arsenichtsaure Verbindung ein leicht reducirbares Metalloxyd, so kann beim Schmelzen mit Cyankalium aus denselben Gründen wie bei Anwendung von Kohle die Gegenwart des Arseniks übersehen werden. Wird z. B. Scheele's Grün (arsenichtsaures Kupferoxyd) mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man nur einen geringen Spiegel von metallischem Arsenik, und wird die Verbindung vorher mit mehr Kupferoxyd innig gemengt, so erhält man keine Spur von metallischem Arsenik. Aehnlich wie das Kupferoxyd verhalten sich in dieser Hinsicht das Bleioxyd, das Silberoxyd und die Oxyde des Eisens, Kobalts und Nickels. Selbst ein bedeutender Zusatz von Zinnoxyd wie von fein zertheiltem metallischem Golde kann die Verflüchtigung des Arseniks durch Cyankalium verhindern, und auch eine Legirung von Zink mit wenig Arsenik, welche sehr schwer schmelzbar ist, giebt keinen Spiegel von metallischem Arsenik.

Aus den Verbindungen der arsenichten Säure mit den Oxyden des Antimons und des Wismuths läſst sich aber, obschon sie durch Schmelzen mit Cyankalium leicht reducirt werden, die ganze Menge des Arseniks bei nicht sehr hoher Temperatur verflüchtigen. — Wenn aber in den Verbindungen der arsenichten Säure mit den Oxyden des Wismuths und des Antimons nur sehr wenig arsenichte Säure neben andern reducirbaren Oxyden, z. B. Bleioxyd, enthalten ist, so kann natürlich die Gegenwart kleiner Mengen von Arsenik durch Cyankalium nicht erkannt werden.

Auch aus dem Schwefelarsenik, wenn es mit vielem Schwefel gemengt worden, kann, wie schon oben S. 558 bemerkt ist, das Arsenik als metallisches Arsenik nicht verflüchtigt werden. Dasselbe ist aber auch der Fall, wenn das Schwefelarsenik mit bedeutenden Mengen anderer Schwefelmetalle gemengt oder verbunden ist, deren Metalle durch Cyankalium abgeschieden werden können und dann mit Arsenik Verbindungen geben, aus denen dasselbe durch Erhitzen nicht verflüchtigt werden kann, wie z. B. Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen u. s. w. Dagegen können kleine Mengen von Arsenik durch Cyankalium aufgefunden werden, wenn sie als Schwefelarsenik mit groſsen Mengen von Schwefelantimon verbunden sind, und das-

selbe verunreinigen. Dennoch findet man auf diese Weise die Gegenwart des Arseniks nicht in dem gewöhnlichen käuflichen Schwefelantimon (dem sogenannten *Antimonium crudum*), weil in diesem fast immer noch andere Schwefelmetalle enthalten sind, wie z. B. Schwefelblei.

Die Gegenwart von manchen organischen Substanzen, vorzüglich von denen, die nicht flüchtig sind, verändert das Verhalten der arsenichten Säure und der Verbindungen derselben gegen mehrere Reagentien. Aus diesem Grunde darf man auch bei gerichtlich-chemischen qualitativen Untersuchungen von organischen Substanzen, die durch arsenichte Säure vergiftet sind, nicht viel Werth auf die Erscheinungen legen, welche in den Auflösungen durch Reagentien hervorgebracht werden, und das Dasein der arsenichten Säure in denselben beweisen sollen; zumal da mehrere dieser Erscheinungen oft auch durch organische Substanzen allein bewirkt werden können.

So kann ein Auszug von Zwiebeln mit heifsem Wasser in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd nach Zusatz von etwas Kali einen grünen Niederschlag hervorbringen, und mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak eine gelbliche, in Ammoniak und Salpetersäure lösliche Fällung geben. Ja auch durch Schwefelwasserstoff kann in sauren Auflösungen, welche keine Spur von arsenichter Säure oder von Metalloxyden überhaupt enthalten, ein starker gelber Niederschlag entstehen. Dies findet z. B. statt, wenn Fleisch, welches viel Fett enthält, mit einer Auflösung von Kali längere Zeit hindurch gekocht, und darauf die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übersättigt und dann filtrirt worden ist. Auch wenn ein solches Fleisch nur mit jenen Säuren längere Zeit gekocht worden ist, wird in der mit Wasser verdünnten Auflösung, welche sich oft schwer klar filtriren läfst, durch Schwefelwasserstoffgas ein starker gelber Niederschlag erzeugt.

Die Auffindung der arsenichten Säure, wenn sie mit grofsen Mengen von organischen Substanzen gemengt ist, ist bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von der gröfsten Wichtigkeit. Die meisten absichtlichen Vergiftungen geschehen durch arsenichte Säure. Man hat in neueren Zeiten die Methoden der Ausmittelung kleiner Mengen derselben sehr vervollkommnet. Da aber alle diese Methoden dahin zielen, das Arsenik als Metall aus seinen Verbindungen darzustellen, und es bei den meisten gleichgültig ist, ob das Arsenik als arsenichte Säure oder als Arseniksäure in der organischen Substanz vorhanden war, so soll erst weiter unten, bei der Arseniksäure, umständlich von diesen Methoden geredet werden.

Arseniksäure. $As O^5$.

Die Arseniksäure bildet wasserfrei eine undurchsichtige weiſse Masse, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und endlich zerfließt, doch erst nach langer Zeit; von Wasser wird sie nur langsam aufgelöst, lange Zeit bleibt ein groſser Theil derselben als weiſses Pulver ungelöst. Wenn sie aber Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, so löst sie sich als Hydrat leicht in Wasser auf. Die Auflösung röthet sehr stark das Lackmuspapier, und aus derselben kann die Arseniksäure mit verschiedenen Mengen von Wasser krystallisirt erhalten werden.

Die wasserfreie Arseniksäure schmilzt bei schwacher Glühhitze zu einer weiſsen Masse, die beim Auflösen in wenigem Wasser arsenichte Säure zurückläſst; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich die Arseniksäure gänzlich, aber nicht unzersetzt, sondern als arsenichte Säure und Sauerstoffgas.

Es giebt kein der Arseniksäure entsprechendes Chlorid. Wenn man Arseniksäure oder ein arseniksaures Salz mit Chlornatrium mengt, und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich das der arsenichten Säure entsprechende Chlorid ($As Cl^3$) nebst freiem Chlor.

Wird aber eine concentrirte wässerige Lösung der Arseniksäure selbst mit rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt der Destillation unterworfen, so entweicht keine arsenichte Säure oder das derselben entsprechende Chlorid. Nur zuletzt erhält man eine höchst geringe Spur davon, und dann färbt das Destillat eine Lösung von Jodkalium sehr schwach gelb. Auch wenn man zu einer Lösung von Arseniksäure Chlorwasserstoffsäure und dann eben so viel concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze der Destillation unterwirft, erhält man im Destillat keine arsenichte Säure oder doch nur Spuren derselben.

Die Salze der Arseniksäure haben, hinsichtlich ihrer Krystallform, ihrer Auflöslichkeit in Wasser und vieler anderer Eigenschaften, Aehnlichkeit mit den entsprechenden phosphorsauren Salzen. Die Arseniksäure bildet nur mit den Alkalien Salze, welche sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande sich in Wasser auflösen. Die neutralen Verbindungen der Arseniksäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschuſs von Arseniksäure, oder durch andere freie Säuren aufgelöst. In den Auflösungen der neutralen arseniksauren Verbindungen wird daher durch die neutralen Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge lösen sich in freien Säuren auf und werden wieder aus

dieser Auflösung durch Sättigung der Säure vermittelst eines Alkalis als arseniksaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschufs des Alkalis, besonders des Kalis, wird indessen dem Salze oft Arseniksäure entzogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist aber meistens nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Arseniksäure zu entziehen. Wenn die Basen des gefällten arseniksauren Salzes sich in einem Ueberschufs des Alkalis auflösen, so löst sich auch das arseniksaure Salz selbst darin auf. Oft macht indessen die Arseniksäure mehrere Basen durch Alkalien unfällbar, und ähnelt in diesem Verhalten in etwas der Phosphorsäure.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt keinen Niederschlag in freier Arseniksäure hervor, wohl aber Kalkwasser, jedoch nur wenn es im Ueberschufs hinzugefügt wird. In den Auflösungen der arseniksauren Alkalien wird aber durch Chlorcalcium ein unlöslicher Niederschlag von arseniksaurer Kalkerde erzeugt. Dieser Niederschlag ist nicht nur in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure, sondern auch in ammoniakalischen Salzen, besonders in Chlorammonium leicht auflöslich, vorzüglich wenn die Auflösung kein freies Ammoniak enthält. — Eine verdünnte Auflösung von arseniksaurem Natron giebt mit Chlorbaryum sogleich gar keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit. Eine concentrirte Auflösung erzeugt sogleich eine Fällung, die aber durch Chlorammonium aufgelöst wird. Die Auflösung bleibt indessen gewöhnlich nur einige Augenblicke klar, denn es bildet sich darauf ein krystallinischer Niederschlag. — Barytwasser giebt, zu einer Auflösung von Arseniksäure im Uebermaafs hinzugefügt, eine Fällung.

Kohlensaure Kalkerde, wie auch kohlensaure Baryterde, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wässerigen Auflösung von Arseniksäure digerirt, fällen dieselbe nicht vollständig.

Schwefelsaure Magnesia giebt nur in etwas concentrirten Auflösungen von arseniksauren Salzen eine Fällung, die in vielem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich ist. In verdünnten Auflösungen entsteht kein Niederschlag. Wird aber dann das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von arseniksaurer Magnesia, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Hat man so stark verdünnte Auflösungen von einem arseniksauren Alkali und einem Magnesiasalze vermischt, dafs dadurch keine Ausscheidung von arseniksaurer Magnesia erfolgt ist, so erhält man sogleich, wenn Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird, einen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia. Derselbe entsteht um so schneller, je mehr freies Ammoniak und je weniger ammoniakalische Salze die Lösung enthält. Auch durch Rühren und Schütteln wird die Bildung des Niederschlags befördert. Nach einigen Tagen ist die

Arseniksäure, besonders wenn man die Lösung noch mit Alkohol vermischt, so gut als vollständig abgeschieden.

Wird eine wässerige Auflösung von Arseniksäure mit durch Ammoniak frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so wird die Arseniksäure nicht völlig niedergeschlagen, und die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist roth. Nur wenn das Eisenoxyd in einem aufserordentlich grofsen Uebermaafs vorhanden ist, kann man es dahin bringen, dafs alles Eisenoxyd ungelöst bleibt, und die abfiltrirte Flüssigkeit farblos ist.

Salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd bewirkt in den Auflösungen der Arseniksäure und der arseniksauren Alkalien einen weifsen Niederschlag von arseniksaurem Bleioxyd, welcher in Salpetersäure auflöslich, aber in Essigsäure ganz unauflöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den Auflösungen der freien Arseniksäure und der arseniksauren Alkalien einen braunrothen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschufs von Arseniksäure und auch in Essigsäure sehr schwer auflöslich ist. In freier Salpetersäure ist er leicht löslich, wie auch in salpetersaurem oder arseniksaurem Ammoniak, besonders bei Gegenwart von freiem Ammoniak, während das letztere allein den Niederschlag nur sehr schwer auflöst.

Werden arseniksaure Kalkerde und Magnesia in Salpetersäure gelöst, so erhält man in den Auflösungen durch salpetersaures Silberoxyd sogleich einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd, wenn die Menge der Salpetersäure nicht zu bedeutend war. Setzt man darauf einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu, so wird der braune Niederschlag sogleich weifs, wenn arseniksaure Magnesia aufgelöst, nicht aber, oder nur spät, jedoch schneller beim Erhitzen, wenn arseniksaure Kalkerde vorhanden war.

Das arseniksaure Silberoxyd wird durch Kochen mit Kalihydrat nicht schwarz, wie das arsenichtsaure Silberoxyd.

Enthält eine Auflösung von Arseniksäure zugleich viel arsenichte Säure, so erhält man durch Silberoxydauflösung auch bei Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag, der fast ganz die Farbe des arseniksauren Silberoxyds hat, selbst, wenn die arsenichte Säure gegen die Arseniksäure überwiegend war. Wenn der Niederschlag aber durch Hülfe eines ammoniakalischen Salzes in Ammoniak aufgelöst worden ist, so erhält man durch vorsichtiges Hinzutröpfeln von Salpetersäure zuerst eine gelbe Fällung von arsenichtsaurem, und dann eine braune von arseniksaurem Silberoxyd; durch noch gröfsere Mengen von Salpetersäure löst sich Alles auf. Ist die Mengung beider Silbersalze durch Salpetersäure gelöst worden, so fällt durch vorsich-

tiges Hinzusetzen von Ammoniak ein brauner Niederschlag, der aber gelb wird, wenn eine geringe Menge des Ammoniaks mehr hinzugefügt worden ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in den Auflösungen der Arseniksäure und des arseniksauren Natrons einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Gelbliche hat. Durch Stehen, schneller durch Erhitzen wird er ziegelroth.

Quecksilberchlorid erzeugt in der Auflösung der Arseniksäure keine Veränderung; in einer Auflösung von arseniksaurem Natron wird dadurch ein nicht sehr bedeutender, gelber Niederschlag hervorgebracht.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in den neutralen Auflösungen der arseniksauren alkalischen Salze einen blassen, blaugrünlichen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd hervor, aus welchem Kalihydrat kein Kupferoxydul absondert.

Kaliumeisencyanür nnd Kaliumeisencyanid verändern die Auflösung der Arseniksäure nicht.

Auch durch Galläpfeltinctur wird in Arseniksäure keine Fällung hervorgebracht.

Uebermangansaures Kali wird durch Auflösungen von Arseniksäure und arseniksaurem Natron nicht verändert.

Auflösungen von neutralem und saurem chromsaurem Kali werden ebenfalls durch Auflösungen von Arseniksäure und arseniksaurem Natron nicht zersetzt, nur wird die gelbe Auflösung des neutralen chromsauren Kalis durch Arseniksäure wie durch andere Säuren orangeroth.

Eine concentrirte Lösung von Jodkalium wird durch eine concentrirte Lösung von Arseniksäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt. In verdünnten Lösungen erfolgt die Ausscheidung von Jod erst nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, oder nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Eine neutrale Lösung von arseniksaurem Kali wird durch Jodkalium nicht zersetzt.

Eine mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlags versetzte Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak bringt, in einem grofsen Ueberschufs zu einer Auflösung der Arseniksäure oder der arseniksauren Salze in Salpetersäure gesetzt, einen gelben Niederschlag hervor, welcher sich ähnlich verhält, wie der durch Phosphorsäure in der Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks bewirkte Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, sauer gemachten Auflösung der arseniksauren Salze oder in der wässerigen Auflösung der Arseniksäure einen hellgelben Niederschlag von Schwefel gemengt mit drei-

fach Schwefelarsenik, indem zuerst Arseniksäure unter Abscheidung von Schwefel zu arsenichter Säure reducirt und dann aus dieser dreifach Schwefelarsenik gebildet wird. Die Reduction zu arsenichter Säure erfolgt nur langsam, und der Niederschlag entsteht, besonders, wenn nicht ein grofser Ueberschufs von recht starkem Schwefelwasserstoffwasser angewendet wird, nicht sogleich, sondern erst nach sehr langem Stehen, gewöhnlich erst nach einer halben Stunde oder selbst nach noch längerer Zeit, schneller, wenn man das Ganze etwas erwärmt.

In Schwefelammonium, in Lösungen der Hydrate der Alkalien, in kohlensauren und in borsauren Alkalien ist derselbe vollständig und leicht auflöslich. Die Lösung enthält neben arseniksaurem Alkali ein Schwefelsalz aus dem Schwefelarsenik $As S^5$ und dem alkalischen Schwefelmetall bestehend.

Wird der Niederschlag mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder mit einem Gemenge beider Carbonate in einem kleinen Kölbchen geschmolzen, so erhält man kein Sublimat und es bildet sich kein Spiegel von Arsenik. Die geschmolzene Masse enthält neben arseniksaurem Alkali das Schwefelsalz aus dem Schwefelarsenik $As S^5$ mit alkalischem Schwefelmetall. Schmelzt man aber das Gemenge in einem Strome von Wasserstoffgas, oder nach Zusatz von Kohle, so bildet sich ein starker Spiegel von metallischem Arsenik. Während das gebildete Schwefelsalz durch das Wasserstoffgas unzersetzt bleibt, wird aus dem entstandenen arseniksauren Alkali metallisches Arsenik verflüchtigt. — Wird das Gemenge von Schwefelarsenik und Schwefel mit Cyankalium in einem kleinen Kölbchen geschmolzen, so bildet sich wie bei dem reinen dreifach Schwefelarsenik ein Spiegel von sublimirtem Arsenik, und die geschmolzene Masse enthält neben Rhodankalium ein Schwefelsalz des Arseniks, auf welches das Cyankalium nicht mehr einwirkt. Mengt man aber das Schwefelarsenik mit mehr Schwefel, so wird aus dem Gemenge durch Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenik metallisch abgeschieden; es sublimirt dann nur etwas Schwefel. Da aber bei Anwendung von Cyankalium ein Theil des Schwefels zur Bildung von Rhodankalium verwendet wird, so kann man oft auf diese Weise aus einem Gemenge von Schwefelarsenik mit Schwefel noch einen Spiegel von Arsenik erhalten, während sich beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Kohle schon kein Arsenik mehr aus dem Gemenge verflüchtigt.

Schwefelammonium giebt in den Auflösungen neutraler arseniksaurer alkalischer Salze keinen Niederschlag. Setzt man zu einer sehr concentrirten Auflösung eines arseniksauren Salzes wenige Tropfen Schwefelammonium, so entsteht dadurch zwar eine gelbe Trübung, doch verschwindet diese vollständig durch einen Zusatz von mehr

Schwefelammonium. Die Auflösung enthält neben Schwefelarsenik noch Arseniksäure, da diese nur sehr langsam durch Schwefelammonium in Schwefelarsenik übergeführt wird. Durch Erhitzen und besonders durch Anwendung von Schwefelkalium statt Schwefelammonium läfst sich diese Umwandlung beschleunigen. Wird eine solche Auflösung von Schwefelarsenik oder Arseniksäure in Schwefelammonium mit einer Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, übersättigt, so entsteht, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, ein hellgelber Niederschlag von fünffach Schwefelarsenik; aber die Auflösung enthält noch Arseniksäure, welche, wie schon oben angegeben ist, in der sauren Auflösung erst nach längerer Zeit in Schwefelarsenik verwandelt wird.

Erhitzt man eine Auflösung von Arseniksäure so lange mit einer Auflösung von schweflichter Säure, bis die Gegenwart der letzteren nicht mehr durch den Geruch zu entdecken ist, so ist die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandelt worden und Schwefelwasserstoffwasser giebt dann sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik. Wendet man ein schweflichtsaures und ein arseniksaures Salz an, so mufs Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure im Uebermaafs hinzugefügt werden, worauf man so lange kocht, bis der Geruch nach der schweflichten Säure vollständig verschwunden ist.

Die Arseniksäure kann durch den Niederschlag, der in den sauren Auflösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird, von anderen Säuren unterschieden werden, welche mit Erden und Metalloxyden, wie sie, in Wasser unlösliche Verbindungen bilden. Die Gegenwart der Arseniksäure ist durch Schwefelwasserstoff sicherer zu erkennen, wenn sie in den Auflösungen durch schweflichte Säure vorher zu arsenichter Säure reducirt worden ist, weil diese bei weitem schneller durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, als erstere.

Wenn die Arseniksäure an Erden oder an Metalloxyde gebunden ist, so läfst sie sich auf dieselbe Weise wie die arsenichte Säure (S. 559) durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelammonium nachweisen. Wenn das erhaltene Schwefelarsenik mit zu vielem Schwefel gemengt ist, so kann man durch Schmelzen mit Cyankalium aus demselben keinen Spiegel von metallischem Arsenik erhalten. Um dann mit Sicherheit das Arsenik aus demselben darzustellen, spritzt man es vom Filtrum in eine Porcellanschale, oder löst es, falls die Menge sehr gering ist, durch Uebergiefsen mit etwas heifser, verdünnter Kalilösung auf, und trocknet den Niederschlag oder die Auflösung in der Schale auf einem Wasserbade ein. Die trockene Masse erwärmt man dann mit rauchender Salpetersäure, bis sich auch der Schwefel vollständig

aufgelöst hat, verdampft die überschüssige Salpetersäure, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt die Lösung, wenn sie nicht klar sein sollte, und fällt aus derselben die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia (S. 565). Statt der rauchenden Salpetersäure kann man auch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali anwenden, aber dann läfst sich der Schwefel nicht so leicht vollständig auflösen. Aus dem Niederschlage kann man auf dieselbe Weise, wie aus den Verbindungen der arsenichten Säure durch Schmelzen mit Cyankalium die ganze Menge des Arseniks als metallischen Spiegel erhalten.

Da die Arseniksäure weit langsamer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, als die meisten Metalloxyde, welche aus sauren Auflösungen durch dieses Gas als Schwefelmetalle abgeschieden werden können, so giebt dies ein bequemes Mittel an die Hand, um bei qualitativen Untersuchungen diese Metalloxyde von der Arseniksäure so weit zu trennen, dafs man sie ihrer Natur nach untersuchen kann. Man versetzt die saure Auflösung mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, bis sie nach dem Umrühren nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt sogleich und schnell das gefällte Schwefelmetall. Es enthält so wenig Schwefelarsenik, dafs man es seiner Natur nach leicht untersuchen kann.

Von solchen Metalloxyden, die in einer Auflösung von Kali ganz unauflöslich sind, kann man bei qualitativen Untersuchungen die Arseniksäure oft dadurch gröfstentheils trennen, dafs man die arseniksaure Verbindung in einer möglichst kleinen Menge Säure auflöst, und mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kalihydrat kocht.

Metallisches Zink reducirt aus einer Auflösung von Arseniksäure sehr langsam etwas Arsenik, das sich als schwarzes Pulver auf dem Zink absetzt. Durch längeres Stehen gerinnt endlich die Flüssigkeit zu einer Gallerte von arseniksaurem Zinkoxyd. Setzt man aber zu der Arseniksäure etwas Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so wird unter starker Entwicklung von Wasserstoff und Arsenikwasserstoffgas Arsenik als schwarzes Pulver auf das Zink gefällt.

Metallisches Kupfer verhält sich gegen eine Lösung der Arseniksäure in Chlorwasserstoffsäure, wie gegen arsenichte Säure (S. 558). Der Ueberzug von Arsenikkupfer bildet sich aber weit langsamer, und, im Fall nur wenig Arseniksäure vorhanden ist, besonders erst dann, wenn die Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt wird.

Durch das Löthrohr kann die Arseniksäure in ihren Verbindungen auf dieselbe Weise und unter denselben Umständen entdeckt werden, wie die arsenichte Säure (S. 560).

Werden arseniksaure Salze, deren Basen für sich keine Färbung

in der äufseren Löthrohrflamme hervorbringen, wie z. B. arseniksaures Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Eisenoxyd, in der Pincette der Spitze der blauen Löthrohrflamme ausgesetzt, so wird die äufsere Flamme intensiv hellblau gefärbt.

Durch Erhitzen mit Chlorammonium wird das Arsenik aus den Verbindungen der Arseniksäure wie aus denen des fünffach Schwefelarseniks verflüchtigt.

Die arseniksauren Salze sind feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltene Base feuerbeständig ist. Sehr viele von ihnen, besonders saure arseniksaure Verbindungen, sind schmelzbar. Mehrere saure arseniksaure Verbindungen verlieren durch starkes Erhitzen einen Theil der Arseniksäure, der dann zersetzt wird und als arsenichte Säure und Sauerstoffgas entweicht. Wenn der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von starkem Glase angestellt wird, so setzt sich die arsenichte Säure in dem kälteren Theile der Röhre ab. Hat man die Verbindungen der Arseniksäure mit Kohlenpulver gemengt, so wird die Arseniksäure darin zersetzt, und sie verhalten sich gerade so, wie die entsprechenden Verbindungen der arsenichten Säure (S. 559).

Aus solchen arseniksauren Salzen, deren Basen sich bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoffgas nicht zu Metall reduciren lassen, kann man durch dasselbe das Arsenik als metallisches Arsenik austreiben. Werden wasserfreie arseniksaure Alkalien in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so verflüchtigt sich metallisches Arsenik. Das weggehende überschüssige Wasserstoffgas enthält kein Arsenikwasserstoffgas, sondern nur Arsenikdampf, und bildet daher angezündet keine oder äufserst schwache Arsenikflecke auf weifsem Porcellan. Das arseniksaure Alkali schwärzt sich zuerst durch sich ausscheidendes metallisches Arsenik, wird aber durch längeres Erhitzen wieder weifs. Gewöhnlich bleibt eine Mengung von arsenichtsaurem und arseniksaurem Alkali mit Alkalihydrat zurück.

Aus den kleinsten Mengen der arseniksauren Salze, auch wenn sie von bedeutenden Mengen von Antimonoxyden begleitet sind, kann man das Arsenik metallisch darstellen, wenn man die Verbindung mit Cyankalium eben so behandelt, wie dies oben S. 561 bei der arsenichten Säure gezeigt worden ist.

Es gilt hier übrigens alles das, was oben schon über die Behandlung der arsenichtsauren Verbindungen mit Cyankalium gesagt worden ist. Bei manchen Verbindungen wird zur Erzeugung eines starken Arsenikspiegels ein längeres Schmelzen mit Cyankalium erfordert, als bei den entsprechenden arsenichtsauren Salzen. So bildet sich z. B. dieser Spiegel nur langsam und durch stärkeres Erhitzen bei der arseniksauren Kalkerde, während er bei der arsenichtsauren Kalk-

erde leicht und schnell erscheint. Bei Anwendung von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia hingegen wird er leicht und schnell erzeugt.

Die arseniksauren Verbindungen lassen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und in Auflösungen durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelammonium leicht von den Substanzen unterscheiden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist. Von den Verbindungen der arsenichten Säure lassen sie sich durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, gegen salpetersaures Silberoxyd, gegen molybdänsaures Ammoniak, gegen Magnesiasalze, gegen übermangansaures Kali und gegen eine Auflösung von Jod in Jodkalium unterscheiden.

Wenn Arseniksäure mit organischen Substanzen zusammen vorkommt, so kann das Verhalten derselben gegen Reagentien in etwas modificirt werden. Die Gegenwart von Weinsteinsäure hat aber auf die Fällung von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia nur den Einfluſs, daſs der Niederschlag langsamer entsteht.

Die Auffindung des Arseniks in der Arseniksäure, wenn diese mit groſsen Mengen von organischen Substanzen gemengt ist, geschieht auf eine ähnliche Weise, wie die Auffindung der arsenichten Säure. Bei mehreren Methoden, den Arsenikgehalt aus letzterer darzustellen, wird übrigens dieselbe zuerst in Arseniksäure verwandelt.

Durch vielfältige Untersuchungen ist man zu Methoden gekommen, auch die kleinsten Mengen von Arsenik nachzuweisen, wenn dasselbe mit organischen Substanzen gemengt, namentlich wenn es im todten menschlichen Körper enthalten ist, selbst wenn derselbe eine Reihe von Jahren unter der Erde gelegen hat.

Nach allen Methoden sucht man das Arsenik in metallischer Gestalt darzustellen, denn vorzüglich nur als Metall ist dasselbe, selbst in den kleinsten, fast unwägbaren Mengen leicht und sicher zu erkennen. Es ist dies auch jetzt so allgemein angenommen, daſs bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen man nur dann erst die Gegenwart des Arseniks sicher annimmt, wenn es als metallisches Arsenik dargestellt worden ist. In allen anderen Formen und Verbindungen wird die Gegenwart des Arseniks als nicht vollkommen bewiesen betrachtet.

Bei dem Gange der chemischen Untersuchung hat man zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Entweder findet sich in den Contentis des Magens und des Darmkanals, so wie im Ausgebrochenen arsenichte Säure in Substanz (denn wohl nur in dieser Form wird das Arsenik als Gift angewandt), oder dieselbe ist nicht mehr mechanisch abscheidbar. Im letzteren Falle ist sie entweder innig mit den Contentis gemengt, oder die ganze Menge des Giftes war schon in das Blut oder in andere Organe übergegangen.

Im ersteren Falle, wenn man nämlich die arsenichte Säure in Substanz als kleine Körner, oder durch Schlemmen mit kaltem Wasser als feines Pulver findet, ist die Untersuchung leicht.

Wenn man das Pulver oder die Körnchen durch Abwaschen von aller organischen Materie befreit und getrocknet hat, nimmt man ein Körnchen, oder eine sehr geringe Menge des Pulvers in eine kleine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, und erhitzt es darin über der Lampe. Es verflüchtigt sich vollständig und setzt einen weifsen Anflug ab, der mit der Lupe besehen, krystallinisch erscheint, was oft mehr, oft minder deutlich bemerkt werden kann. Ein zweites Körnchen oder eine andere kleine Menge des Pulvers legt man in die S. 560 beschriebene Glasröhre, und reducirt es vermittelst eines Kohlensplitters zu metallischem Arsenik. Eine dritte sehr kleine Menge erhitzt man in einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre mit essigsaurem Kali oder Natron, wodurch der Geruch des Kakodyls entsteht (S. 558). — Hat man eine bedeutende Menge der arsenichten Säure gefunden, so kann man zum Ueberflufs einen Theil derselben durch Kochen in Wasser auflösen, und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und mit Schwefelwasserstoffwasser prüfen, oder man kann sie vermittelst Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kalis in Arseniksäure verwandeln und durch schwefelsaure Magnesia als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällen; besonders aber mufs man die Auflösung der arsenichten Säure dazu verwenden, um vermittelst Zink und Schwefelsäure auf eine Weise, die weiter unten umständlich beschrieben werden wird, Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, um daraus metallisches Arsenik darzustellen.

Von allen diesen Reactionen aber sind immer die sichersten und am meisten charakteristischen die Reductionen zu Metall.

Die Untersuchung ist aber bei weitem schwieriger, wenn bei derselben der zweite Fall eintrifft, der nämlich, dafs die arsenichte Säure nicht mehr von den organischen Substanzen mechanisch abscheidbar ist, wenn sie also entweder zu innig mit den Contentis des Magens gemengt, oder wenn sie schon in das Blut oder in andere Organe übergegangen ist. Sie ist auch selbst unmittelbar nach der Vergiftung in dem Falle nicht mehr abscheidbar, wenn sie in einer wässerigen filtrirten Auflösung angewandt worden ist.

In diesem zweiten Falle mufs die ganze Masse der organischen Substanz, die Contenta des Magens, das Ausgebrochene der Speisen, der Magen selbst und der Darmkanal der Untersuchung unterworfen werden.

Man hat dazu mehrere Methoden vorgeschlagen, von denen einfach und zweckmäfsig die ist, die arsenichte Säure als Chlorarsenik zu

verflüchtigen und dadurch von den organischen Substanzen zu trennen. Die Methode ist zuerst von Schneider, später auch von Fyfe vorgeschlagen worden.

Vielfache Versuche haben gezeigt, dafs die Gegenwart organischer Substanzen, selbst wenn diese in überwiegender Menge vorhanden sind, die Bildung und die Verflüchtigung des Chlorarseniks nicht hindern, und dafs alle arsenichte Säure isolirt von fast allen organischen Substanzen erhalten werden kann. Die Operation wird auf folgende Weise ausgeführt: Man bringt die zu untersuchende Substanz in grobe Stücke zerschnitten, in eine tubulirte Retorte, fügt Stücke von geschmolzenem Chlornatrium, oder von Steinsalz hinzu, und so viel Wasser, dafs das Gemenge mit letzterem überdeckt ist. Man kann auch gewöhnliches Kochsalz anwenden, doch hat das Steinsalz oder das geschmolzene Salz den Vortheil, dafs die Schwefelsäure auf dasselbe langsamer wirkt. Mit der Retorte verbindet man luftdicht eine tubulirte Vorlage, und diese mit einem Absorptionsapparat, wie er im zweiten Theile dieses Werkes bei der Analyse der Schwefelverbindungen beschrieben ist.

Die Vorlage ist leer, der Absorptionsapparat aber enthält destillirtes Wasser. Durch einen in den Tubus der Retorte luftdicht eingesetzten verschliefsbaren Trichter läfst man in die Retorte nach und nach concentrirte Schwefelsäure fliefsen, und erwärmt nun die Retorte sehr langsam. Es destillirt zuerst Wasser und verdünnte Chlorwasserstoffsäure über, welche sich in der Vorlage verdichten; dann geht mit diesen Chlorarsenik über, dessen ganze Menge gewöhnlich auch in der Vorlage bleibt, nur bei zu rascher Destillation findet sich etwas arsenichte Säure in dem Wasser des Absorptionsapparats. Man setzt die Destillation nicht zu lange fort. Um mit Sicherheit zu sehen, ob alle arsenichte Säure aus der Retorte sich verflüchtigt hat, ist es freilich nothwendig, eine kleine Menge der überdestillirenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu probiren; bei Anwesenheit von arsenichter Säure entsteht eine gelbe Fällung oder gelbe Färbung.

Wenn man dafür sorgt, dafs kein Uebermaafs von Schwefelsäure in der Retorte vorhanden ist, wenn man also Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat im Verhältnifs ihrer Atomgewichte anwendet, so enthält das Destillat keine schweflichte Säure und der Inhalt der Retorte ist gewöhnlich nicht sehr bedeutend geschwärzt.

Wenn nur arsenichte Säure in der organischen Substanz enthalten gewesen ist, so wird alles Arsenik als Chlorarsenik übergetrieben, und in der zerstörten organischen Substanz in der Retorte läfst sich kein Arsenik mehr nachweisen.

Bei Anwesenheit mehrerer organischer Substanzen, namentlich von sogenannten Kohlehydraten, Brod u. s. w., geht neben Chlor-

arsenik, Chlorwasserstoffsäure, Wasser und einer flüchtigen organischen Säure nichts über, was für die Bestimmung des Arseniks nachtheilig wäre. Man kann daher, wenn man annähernd die Menge der arsenichten Säure bestimmen will, den Inhalt der Vorlage und die Flüssigkeit in dem Absorptionsapparat durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und aus der Menge des erhaltenen Schwefelarseniks $As S^3$ nach dem Trocknen die Menge der arsenichten Säure berechnen. Man stellt darauf aus einem Theile des Schwefelarseniks durch Cyankalium metallisches Arsenik dar.

Ist indessen in der organischen Substanz viel Fett enthalten, so ist die Destillation etwas unangenehm, indem auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich eine Fettschicht setzt, wodurch leicht ein Stofsen und Ueberspritzen verursacht wird. Es setzt sich auch in der Flüssigkeit in der Vorlage ein fettartiger Körper ab, durch welchen die Bestimmung des Arseniks auf die angegebene Weise minder genau ausfällt. In diesem Falle, oder überhaupt, wenn die Flüssigkeit in der Vorlage nicht wasserhell und rein sein sollte, versetzt man sie, so wie auch das Wasser im Absorptionsapparat mit Chlorwasserstoffsäure und etwas chlorsaurem Kali und erwärmt, wodurch alle arsenichte Säure sich in Arseniksäure verwandelt. Wenn es nöthig ist, filtrirt man, und fällt dann die Säure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia, aus deren Menge man die der arsenichten Säure berechnet.

Die Ausmittlung und Bestimmung des Arseniks nach diesem Verfahren erfordert geringere Zeit, als die nach anderen Methoden.

Man hat vorgeschlagen, statt mit Chlornatrium und Schwefelsäure, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure die organische Substanz zu übergiefsen und zu destilliren. Es ist dies aber nicht anzurathen. Das Chlorarsenik verflüchtigt sich in diesem Falle später, man mufs länger destilliren, so dafs der Inhalt der Retorte sich bedeutend schwärzt, ehe alles Arsenik sich verflüchtigt hat.

Man kann auch die organische Substanz mit Wasser zu einem dünnen Brei anrühren, denselben in der tubulirten Retorte vollständig mit Chlorwasserstoffgas sättigen, und dann aus einem Wasserbade destilliren. Dieses Verfahren möchte anzurathen sein, wenn später die organische Substanz noch auf Alkaloïde untersucht werden soll.

Auch wenn die organische Substanz statt arsenichter Säure Arseniksäure enthält, geht bei der Destillation mit Chlornatrium und Schwefelsäure oder mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure Chlorarsenik in die Vorlage über, obgleich bei gleicher Behandlung von reiner Arseniksäure sich fast gar kein Arsenik verflüchtigt. Die Arseniksäure scheint bei dieser Operation durch die organischen Substanzen wenigstens theilweise zu arsenichter Säure reducirt zu werden. Sicherer ist es aber, wenn Arseniksäure auf diese Weise von organi-

schen Substanzen getrennt werden soll, die Masse zugleich mit Schwefelsäure und Chlornatrium oder zugleich mit Chlorwasserstoffsäure, auch mit schweflichter Säure zu versetzen und erst nach einiger Zeit zu destilliren.

Um zu vermeiden, dafs in diesem Falle das Destillat mit schweflichter Säure verunreinigt werde, was das Erkennen der arsenichten Säure im Destillate durch Schwefelwasserstoff erschweren würde, hat man nur nöthig, in die Retorte kurz vor der Destillation, etwas von einer Lösung von Eisenchlorid zu giefsen, wodurch sogleich der Ueberschufs der schweflichten Säure oxydirt wird.

Eine andere Methode der Untersuchung, welche sehr häufig angewandt wird, ist diese:

Die ganze organische Substanz wird, wenn sie nicht an sich schon breiartig ist, fein geschnitten und gleichförmig unter einander gemengt. Man bringt sie in eine grofse Porcellanschale, und fügt darauf ungefähr so viel mäfsig concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, als das Gewicht der Masse beträgt, oder so viel, dafs dieselbe einen sehr dünnen Brei bildet. Man erwärmt das Ganze sehr gelinde und setzt chlorsaures Kali in kleinen Mengen, etwa immer einen viertel Theelöffel voll in Pausen unter Umrühren so lange hinzu, bis die Masse nur hellgelb gefärbt und dünnflüssig geworden ist. Man erhitzt dann noch länger, aber nur bei mäfsiger Hitze, und steigert dieselbe nicht bis zum Kochen der Flüssigkeit. Arsenik kann sich dabei nicht verflüchtigen, da dasselbe in Arseniksäure verwandelt worden ist. Man läfst das Ganze dann vollständig erkalten, worauf man filtrirt. Ist die Masse zu bedeutend, so seiht man sie vor dem Filtriren durch ein reines leinenes Tuch, und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis er fast nicht mehr sauer reagirt. Das Waschwasser wird bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade bis zu einem geringeren Volumen abgedampft, und darauf der zuerst filtrirten Flüssigkeit zugesetzt.

Aus dieser Flüssigkeit läfst sich das Arsenik entweder unmittelbar oder mittelbar in metallischer Gestalt darstellen.

Unmittelbar geschieht dies, wenn man die in der Flüssigkeit (wenn sie nicht noch zu viel unzerstörte organische Substanz enthält) enthaltene Arseniksäure in Arsenikwasserstoffgas, und dieses durch erhöhte Temperatur in metallisches Arsenik verwandelt, auf die Weise wie es schon oben S. 548 erwähnt worden ist. Es ist dies die sogenannte Marsh'sche Methode.

Man bedient sich zur Entwicklung des Wasserstoffgases eines geräumigen Kolbens, der mit einem doppelt durchbohrten Propfen verschlossen wird, in welchem eine Röhre zur Ableitung des Wasserstoffs und ein bis auf den Boden des Kolbens reichender Trichter eingepafst sind.

Das Gas mufs von aller Feuchtigkeit befreit werden, was nothwendig zu beobachten ist, weil man sonst nicht die gewünschten Resultate erhält. Zu dem Ende darf es aber nicht durch concentrirte Schwefelsäure, sondern nur durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet werden. An die Chlorcalciumröhre befestigt man eine Glasröhre von wenigstens zwei Fufs Länge, deren freies Ende in eine feine Spitze ausgezogen wird. Sie mufs von sehr schwer schmelzbarem Glase sein, und dabei von keinem gröfseren Durchmesser als von ein bis zwei Linien. Das Glas darf kein Bleioxyd enthalten.

Man entwickelt aus dem Kolben Wasserstoffgas aus Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure. Diese Stoffe müssen frei von jeder Spur von Arsenik sein, was nicht immer der Fall ist, denn namentlich enthält die käufliche Schwefelsäure bisweilen Spuren von Arsenik. Es ist aber nicht nöthig, sie besonders zu prüfen, denn durch den Apparat selbst wird zugleich auch die Reinheit der angewandten Reagentien von Arsenik mit Sicherheit erkannt. Wenn man nämlich einen sehr langsamen Strom von Wasserstoffgas entwickelt hat, und der Apparat ganz mit diesem Gase angefüllt ist, bringt man eine Stelle der Glasröhre durch eine darunter gesetzte Lampe zum Glühen, und unterhält dasselbe ungefähr eine Viertelstunde hindurch, während man, wenn der Strom des Gases aufzuhören anfängt, sehr kleine Mengen von Schwefelsäure so durch den Trichter nachgiefst, dafs während des Eingiefsens nicht Blasen von atmosphärischer Luft in den Kolben kommen, was leicht gelingt, wenn das Trichterrohr nicht sehr enge ist. Waren nun das angewandte Zink und die Schwefelsäure vollkommen frei von Arsenik, so zeigt sich hinter der erhitzten Stelle der Röhre keine Spur eines metallischen Spiegels. Zündet man ferner nach Wegnahme der Lampe das ausströmende Gas an, und hält in die Flamme eine weifse Porcellanplatte, oder eine weifse Porcellanschale, so dürfen auf dem Porcellan sich keine bräunliche, oder gar schwärzliche Flecken zeigen, wenn die Reinheit der Reagentien als erwiesen angesehen werden soll.

Hat man sich so von der Reinheit der Reagentien überzeugt, so giefst man, während beständig die Glasröhre im Glühen erhalten wird, durch den Trichter zuerst sehr kleine Mengen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit. Giefst man mit einem Male zu viel von der Flüssigkeit hinzu, und enthält sie sehr viel Arseniksäure, so wird die Gasentwicklung so stürmisch, dafs der Inhalt des Kolbens stark steigt, und wenn dieser nicht sehr geräumig ist, selbst übersteigen kann. Durch die rasche Gasentwicklung entsteht auch noch der Nachtheil, dafs das gebildete Arsenikwasserstoffgas zu rasch durch die erhitzte Röhre strömt, und grofsentheils unzersetzt entweichen kann. Die rasche Entwicklung findet selbst noch dann statt, wenn die auf

Arsenik zu untersuchende Flüssigkeit sehr wenig oder fast gar nicht sauer ist, und wenn der Wasserstoffgasstrom vorher sehr langsam ging; durch die Reduction der Arseniksäure zu Metall bildet dies nämlich mit dem Zink eine elektrische Kette, wodurch die Wasserzersetzung in einem hohen Grade beschleunigt wird.

Schon, nachdem sehr kleine Mengen der auf Arsenik zu untersuchenden Flüssigkeit in den Kolben gegossen worden sind, bildet sich, wenn Arsenik wirklich vorhanden ist, ein metallischer Spiegel, der bei höchst geringen Mengen bräunlich aussieht, bei gröfseren aber schwarz erscheint, und starken metallischen Glanz besitzt. Der Spiegel vermehrt sich in dem Maafse, als man mehr von der zu untersuchenden Flüssigkeit in den Kolben bringt. Aber selbst wenn der Strom des Gases äufserst langsam geht, so dafs nach Anzündung des entweichenden Wasserstoffgases am Ende der Röhre man eine Flamme kaum bemerken kann, wird man es selten dahin bringen, alles Arsenik durch die Einwirkung der Hitze aus dem Arsenikwasserstoffgase als Metallspiegel auszuscheiden, wenn man die Glasröhre nicht auf eine sehr lange Strecke erhitzt. Hat man eine gewöhnliche Lampe oder eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gebraucht, zündet dann das Wasserstoffgas an und hält an die Flamme eine weifse Porcellanplatte oder eine Porcellanschale, so zeigen sich auf derselben braune Flecken, die bei einem bedeutenderen Arsenikgehalte auch selbst schwarz erscheinen können.

Man kann daher auch zweckmäfsig die Glasröhre, während das Gas hindurchgeleitet wird, nicht nur an einer Stelle, sondern an mehreren zu gleicher Zeit in Entfernungen von einigen Zollen erhitzen. Wenn der Strom des Gases gehörig langsam geht, so kann man es durch mehrere Lampen dahin bringen, dafs das ausströmende Wasserstoffgas frei von Arsenik ist, und man erhält dann mehrere Spiegel metallischen Arseniks, während die Wasserstoffflamme keine Arsenikflecke auf Porcellan mehr verursacht. Dann mufs aber eine Glasröhre von mehreren Fufs Länge angewandt werden.

Man läfst nun nach und nach sämmtliche Flüssigkeit durch den Trichter laufen, fährt aber auch nachher noch, während die Glasröhre immerfort im Glühen erhalten wird, mit der Entwicklung des Wasserstoffgases fort, indem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure durch den Trichter giefst. Die Entwicklung kleiner Mengen von Arsenikwasserstoffgas dauert noch sehr lange fort. Man hört mit dem Glühen der Glasröhre auf, wenn man hinreichende Metallspiegel erhalten hat, und läfst die Röhre erkalten, während das Gas noch durch dieselbe strömt. — Es ist oft zweckmäfsig, wenn man eine hinreichende Menge von starken Spiegeln erhalten hat, nicht die ganze Menge der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit bei einem Versuche zu ver-

brauchen, sondern einen Theil davon für spätere Untersuchungen zurückzubehalten.

Hat man nach langem Glühen der Glasröhre keine Spur eines Anflugs oder Metallspiegels bemerkt, und keine Flecke auf Porcellan durch die Gasflamme erhalten können, so kann man wohl von der Abwesenheit des Arseniks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt sein, wenn man nicht sonst grobe Fehler bei der Untersuchung begangen hat.

Wenn bei diesen Versuchen das Wasserstoffgas nicht vollkommen trocken ist, so erhält man metallische Spiegel, die nicht fest am Glase haften.

Die im Marsh'schen Apparate anzuwendenden Lösungen müssen das Arsenik als arsenichte Säure oder als Arseniksäure enthalten, sie dürfen aber nicht Salpetersäure oder freies Chlor enthalten, weil dadurch das Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird; ferner darf in den Lösungen kein Quecksilber vorhanden sein, weil durch dasselbe die Wasserstoffentwicklung überhaupt gehemmt wird. Auch eine zu grofse Menge von unzerstörter organischer Substanz in der Lösung wirkt nachtheilig. Hat man eine Lösung von Schwefelarsenik in Alkalien, so kann man diese durch Kochen mit Kupferoxyd zersetzen. Es bildet sich dadurch Schwefelkupfer und arsenicht- oder arseniksaures Alkali.

Bei der Anwendung des Marsh'schen Apparates mufs man aber beachten, dafs die Verbindungen des Antimons unter denselben Umständen, wie die des Arseniks, einen Spiegel oder Flecke von metallischem Antimon bilden, die eine ganz überraschende Aehnlichkeit mit dem Metallspiegel und den Flecken des Arseniks haben (S. 422).

Man mufs deshalb Vorsicht anwenden, um einen auf die angegebene Weise erhaltenen Spiegel des Arseniks von einem des Antimons zu unterscheiden, besonders aber um zu erkennen, ob der Metallspiegel nicht zugleich aus Antimon und Arsenik besteht.

Das Arsenik kann man vom Antimon in der Glasröhre dadurch unterscheiden, dafs man den Metallspiegel in derselben in horizontaler Lage durch eine Flamme etwas erhitzt, die Röhre in dieser Lage sogleich an die Nase bringt und sie dann neigt, worauf man einen deutlichen Knoblauchgeruch bemerkt, der sich nicht zeigt, wenn der Spiegel aus Antimon bestand. Auch wenn man, während die gasförmige Wasserstoffgasverbindung sich erzeugt, und in der Glasröhre sich schon ein Metallspiegel abgesetzt hat, diesen erhitzt, hat das ausströmende Gas einen deutlichen Knoblauchgeruch, wenn Arsenik vorhanden war, bestand dagegen der Spiegel aus Antimon, so ist das Gas fast geruchlos.

Der Spiegel des Arseniks ist ungleich flüchtiger als der des An-

timons, das sehr schwer flüchtig ist. Man kann sich aber in der Flüchtigkeit der beiden Metalle täuschen, wenn der Spiegel des Arseniks dick, und die Röhre, in welcher er sich abgesetzt hat, auch von sehr dickem Glase ist, der Antimonspiegel dagegen dünn, und in einer Röhre von dünnem Glase sich befindet.

Wenn man den Spiegel des Antimons in der Glasröhre bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, so schmilzt er erst zu kleinen Kügelchen, ehe er bei stärkerer Hitze sich verflüchtigt. Das Arsenik aber geht beim Erhitzen unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand über, verflüchtigt sich vollständig und erzeugt durch Oxydation weifse arsenichte Säure.

Schneidet man von der Glasröhre die Stelle, wo der Metallspiegel sich angesetzt hat, mit der Feile ab, bringt dieses Stück der Röhre in ein Reagensglas von nicht grofsem Durchmesser, und setzt etwas reine verdünnte Salpetersäure hinzu, so dafs der Spiegel davon benetzt wird, so verwandelt sich derselbe, wenn das Ganze mäfsig erhitzt wird, in eine weifse Kruste von antimonichter Säure, die sich in der Salpetersäure nicht auflöst, wenn der Spiegel aus Antimon bestand. Bestand er aber aus Arsenik, so löst er sich in der Säure auf, welche dann arsenichte Säure und Arseniksäure enthält. — Diese Prüfung, die man gewöhnlich vornimmt, ist indessen lange nicht so entscheidend, wie die weiter unten anzuführende vermittelst einer Lösung von Magnesia.

Man mufs bei diesen Untersuchungen immer dafür sorgen, dafs man aufser den Metallspiegeln noch Metallflecke aus den Flammen der gasförmigen Wasserstoffverbindungen erhält. Am besten läfst man dieselben in dem Innern von weifsen Porcellanschalen (die keine Bleiglasur enthalten dürfen) sich absetzen. — Befeuchtet man die im Inneren einer Porcellanschale hervorgebrachten metallischen Flecke mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums und dampft dasselbe über den Flecken bei gelinder Hitze am besten im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, so werden die Metalle vollkommen geschwefelt. Es erscheint das Schwefelarsenik mit der ihm eigenthümlichen gelben, das Schwefelantimon mit der ihm eigenen orangerothen Farbe, und die metallischen Flecke des Arseniks und des Antimons können auf diese Weise leicht und sicher unterschieden werden. Uebergiefst man das gelbe Schwefelarsenik mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es nicht davon verändert; man kann sogar bei gelinder Wärme im Wasserbade die Chlorwasserstoffsäure abdampfen, ohne das gelbe Schwefelarsenik zu zerstören. Uebergiefst man hingegen das orangerothe Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure, so verschwindet bei gelindem Erwärmen die Farbe sogleich und beim Abdampfen bleibt, nachdem das Chlorantimon sich verflüchtigt, kein Rückstand. Selbst wenn die

metallischen Flecke äufserst klein waren, kann man auf diese Weise die Natur derselben erkennen. Man darf die Methode aber nur auf die Flecke, nicht auf die in der Glasröhre erhaltenen Spiegel anwenden, wenn diese von einiger Dicke sind. Uebrigens mufs man genau so verfahren, wie es angegeben ist. Wendet man statt Schwefelammonium Schwefelwasserstoffgas an, so werden, auch wenn man erhitzt und selbst abdampft, die Flecke nur sehr unvollkommen in Schwefelmetalle verwandelt, besonders wenn sie nicht zu dünn sind.

Um nun aber einen Spiegel des Arseniks von einem des Antimons mit Sicherheit zu unterscheiden, und um zugleich zu erkennen, ob der Metallspiegel nicht auch vielleicht aus beiden Metallen zugleich besteht, ist folgende Methode die zweckmäfsigste: Man bringe das Stück der Glasröhre mit dem Metallspiegel in mehrere Stücke zerschnitten in ein Reagensglas oder in einen kleinen Kolben, schütte etwas chlorsaures Kali hinein, und bringe so viel Chlorwasserstoffsäure dazu, dafs der Metallspiegel davon bedeckt wird. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur der Spiegel sich nicht vollständig auflösen will, was besonders bei einem Antimonspiegel der Fall ist, so erwärmt man das Ganze. Wird auch dann der Spiegel noch nicht vollständig aufgelöst, so setze man von neuem eine kleine Menge chlorsaures Kali hinzu. Nach völliger Auflösung erwärme man das Ganze, um alles chlorsaure Kali zu zerstören. Man hat dabei keine Verflüchtigung von Chlorarsenik, und kaum eine von Chlorantimon zu befürchten. Man spüle dann die Stücke der Glasröhre ab, setze etwas von einer Auflösung von Weinsteinsäure so wie von Chlorammonium hinzu, und übersättige das Ganze mit Ammoniak, worauf man dasselbe einige Zeit stehen läfst. Es darf hierdurch keine Spur von Fällung sich zeigen, sowohl wenn der Spiegel aus Arsenik, als auch wenn er aus Antimon bestand. Es entsteht indessen bisweilen, sobald man nicht genau so verfahren hat, wie erwähnt wurde, eine geringe Trübung, wenn Antimon aufgelöst worden war. Die Ursache davon ist dann immer ein zu geringer Zusatz von Weinsteinsäure oder Chlorammonium. Man mufs dies zu vermeiden suchen, denn hat sich einmal nach der Uebersättigung mit Ammoniak etwas Antimonsäure ausgeschieden, so läfst sie sich etwas schwer durch Weinsteinsäure wieder auflösen. Sodann setzt man zur klaren Flüssigkeit etwas von einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia und von Chlorammonium, in welcher Lösung Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringen darf. Nach dem Umschütteln läfst man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es zeigt sich dann sogleich oder nach einiger Zeit ein gröfserer oder geringerer Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia (S. 565), wenn der Metallspiegel aus Arsenik bestand; es entsteht aber nicht die mindeste Trübung, wenn derselbe reines Antimon war.

Hat man einen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia erhalten, so mufs derselbe, nachdem er 24 Stunden sich abgesetzt hat, filtrirt und mit etwas ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure und setzt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, worauf man sie bedeckt stehen läfst. Wird dadurch auch nach längerer Zeit keine Veränderung bewirkt, so bestand der Spiegel blofs aus Arsenik; entsteht aber ein gröfserer oder geringerer orangerother Niederschlag, so war neben dem Arsenik auch Antimon im Metallspiegel vorhanden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs, wenn man eine sehr grofse Menge von Weinsteinsäure zu der Lösung gesetzt hat, der Niederschlag von Schwefelantimon erst nach einiger Zeit, bisweilen auch wohl fast gar nicht entstehen kann.

Aus der erhaltenen arseniksauren Ammoniak-Magnesia mufs das Arsenik metallisch dargestellt werden; man nimmt den getrockneten Niederschlag vom Filtrum und schmilzt ihn mit Cyankalium (S. 561).

Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher man den Spiegel durch Salpetersäure oxydirt, darauf die oxydirte Masse mit kohlensaurem Natron etwas übersättigt, das Ganze abdampft und die trockne Masse schmilzt. Durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser sucht man das Antimon als schwerlösliches antimonsaures Natron vom leicht löslichen arseniksauren Natron zu trennen.

Ohne das aus dem Marsh'schen Apparat sich entbindende Gas in Metallspiegel oder in Metallflecke zu verwandeln, kann man das Arsenik vom Antimonwasserstoffgase dadurch unterscheiden, dafs man die Gase durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leitet (S. 548 und S. 422).

Mehrere Chemiker, namentlich Fresenius, haben die unmittelbare Ausscheidung des metallischen Arseniks durch den Marsh'schen Apparat verworfen, und eine mehr mittelbare Methode empfohlen. Es ist nämlich bisweilen möglich, dafs flüchtige organische Substanzen, die mit dem Wasserstoffgase entweichen, durch das Glühen zersetzt werden und Kohle und empyreumatische Stoffe erzeugen, die ein Ungeübter für metallisches Arsenik halten könnte. Auch entsteht durch gewisse organische Substanzen ein zäher Schaum, wodurch selbst ein Uebersteigen oft entstehen kann. Man scheidet daher, um dies zu vermeiden, das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik ab.

In der mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelten Flüssigkeit ist das Arsenik als Arseniksäure enthalten, die schwer durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist. Man setzt daher schweflichte Säure hinzu, so dafs die Flüssigkeit stark nach derselben riecht, und erhitzt sie so lange sehr gelinde, bis der Geruch vollständig wieder

verschwunden ist. Alsdann leitet man langsam Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis sie stark danach riecht, läfst sie an einem mäfsig warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, und filtrirt dann den Niederschlag des Schwefelarseniks ab. Wenn an der Gasableitungsröhre sich etwas Schwefelarsenik so fest angesetzt hat, dafs es nicht mechanisch abgerieben werden kann, so löst man es in etwas Ammoniak auf, und fügt die ammoniakalische Auflösung zur anderen Flüssigkeit. Das Filtrum mufs von feinem Filtrirpapier und möglichst klein sein. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Arsenik mehr; es ist indessen anzurathen, noch einmal Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe zu leiten, um zu sehen, ob noch etwas Schwefelarsenik sich abscheidet.

Der filtrirte Niederschlag enthält alles Arsenik als Schwefelarsenik. Er besteht aber nicht aus reinem Schwefelarsenik, sondern kann noch kleine Mengen von anderen Schwefelmetallen enthalten, deren Metalle in der mit Schwefelwasserstoffgas behandelten Flüssigkeit aufgelöst waren. Aufserdem enthält er viel organische Substanzen; oft kann er sogar gar kein Arsenik enthalten, und nur aus organischen Materien bestehen, namentlich wenn die zu untersuchende Substanz aus Fleisch, das viel Fett enthielt, bestand. Denn in diesem Falle entsteht oft in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas ein gelblicher Niederschlag, der eine, wiewohl entfernte Aehnlichkeit mit Schwefelarsenik hat, und mit diesem gemengt sich niederschlägt, wenn zugleich Arsenik in der Flüssigkeit enthalten war. Erhitzt man ihn daher nach dem Trocknen beim Ausschlufs der Luft, so sublimirt sich aus ihm Schwefel und Schwefelarsenik und es bleibt eine sehr grofse Menge von Kohle zurück.

Man kann ihn von der gröfsten Menge der organischen Substanz trennen, wenn man ihn noch feucht auf dem Filtrum mit Ammoniak übergiefst, worin sich das Schwefelarsenik sehr leicht auflöst, während die organische Materie als ein weifsliches Pulver ungelöst zurückbleibt. (Ist aber das Schwefelarsenik getrocknet, so ist es schwieriger in Ammoniak auflöslich.) Sollten in dem Niederschlage noch andere Schwefelmetalle in kleinen Mengen enthalten gewesen sein, so bleiben auch diese ungelöst zurück. Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung im Wasserbade erhält man das Schwefelarsenik in gereinigtem Zustande.

Dieses Schwefelarsenik kann man in der Porcellanschale, in welcher man es durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung erhalten hat, mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, von Zeit zu Zeit sehr kleine Mengen von chlorsaurem Kali hinzusetzen, und vorsichtig erwärmen, wodurch sich das Arsenik als Arseniksäure auflöst, während Schwefel ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrirten Auflösung, wenn sie voll-

ständig vom freien Chlor durch Erhitzen befreit ist, und wenn sie kein unzersetztes chlorsaures Kali mehr enthält, kann nach der Marsh'schen Methode das Arsenik in metallischem Zustande erhalten werden (S. 577).

Nach einer anderen Methode, deren sich Fresenius bedient, oxydirt man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen getrockneten Niederschlag in einer kleinen Porcellanschale durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf einem Wasserbade, befeuchtet den eingetrockneten Rückstand mit etwas Schwefelsäurehydrat und erhitzt längere Zeit etwas stärker, doch nicht bis zum Verdampfen der Schwefelsäure. Die Masse zieht man dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus, behandelt die Auflösung, welche Arseniksäure enthält, mit Schwefelwasserstoff (S. 582), und stellt aus dem entstandenen Niederschlag, wenn derselbe nicht die gelbe Farbe des Schwefelarseniks hat, das Schwefelarsenik durch Auflösen mit Ammoniak und Eindampfen der Lösung dar. Dieses so erhaltene gereinigte Schwefelarsenik oder einen Theil davon mengt man in einem kleinen Mörser von Achat mit ungefähr gleichen Theilen von trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium und erhitzt das Gemenge in einer Atmosphäre von trockenem Kohlensäuregas, wodurch man einen Spiegel von metallischem Arsenik erhält. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs durch das Cyankalium nur ein Theil des Arseniks aus dem Schwefelarsenik reducirt wird. — Nach andern wird das Schwefelarsenik, wenn es organische Substanz enthält, durch Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron oxydirt; man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser (wobei, wenn Antimon zugegen war, schwer lösliches antimonsaures Natron zurückbleibt), übersättigt das Ganze mit Schwefelsäure, dampft ein bis alle Salpetersäure und salpetrichte Säure verjagt ist, und die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Man erhält nach Verdünnung mit wenigem Wasser eine Flüssigkeit, welche sich gut eignet, um im Marsh'schen Apparat angewendet zu werden. Diese Methode ist aber umständlicher als die, das Schwefelarsenik durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zu oxydiren.

Wohl nur in wenigen Fällen ist es anzurathen, aus der Flüssigkeit, welche man aus der durch Arsenik vergifteten organischen Substanz durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und mit chlorsaurem Kali erhalten hat, erst das Schwefelarsenik zu fällen. Man thut fast immer am besten, unmittelbar aus dieser Flüssigkeit durch den Marsh'schen Apparat das metallische Arsenik darzustellen.

Auf eine sehr einfache Weise erreicht man die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von grofsen Mengen der meisten organischen Substanzen durch die von Graham eingeführte Dialyse. Man bringt die mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuerte dünnflüssige Masse in einen mit Pergamentpapier überspannten Reifen,

welchen man in einem gröfseren Gefäfse auf der wenigstens vierfachen Menge Wasser schwimmen läfst. Ist die Flüssigkeitsschicht in dem Reifen nicht über 1 Zoll hoch, so befindet sich nach 24 Stunden schon wenigstens die Hälfte des Arseniks in dem äufseren Wasser. Erneuert man dieses einige Male, so ist nach mehreren Tagen fast alles Arsenik aus der in dem Reifen befindlichen Flüssigkeit entfernt. Die das Arsenik enthaltenden Lösungen kann man nun mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, oder sie nach Zusatz von etwas chlorsaurem Kali durch Eindampfen concentriren und in einem Marsh'schen Apparat untersuchen.

Man hat noch mehrere Methoden vorgeschlagen, aus organischen Substanzen, in welchen man höchst geringe Mengen von Arsenik vermuthet, dasselbe abzuscheiden und im metallischen Zustande darzustellen. Soll dies z. B. aus einem Leichnam geschehen, der mehrere Monate oder selbst Jahre unter der Erde gelegen hat, so ist dies mit vielen Schwierigkeiten verbunden; die ganze Operation ist auch in hohem Grade widerlich. Man trennt dann die weichen Theile, welche durch Fäulnifs oft in einander geflossen sind, von den Knochen, und behandelt sie nach Wöhler's Vorschrift in einer grofsen Porcellanschale nach und nach mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 in der Wärme unter Umrühren, bis Alles in einen gleichartigen Brei verwandelt worden ist. Darauf setzt man eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat bis zur Uebersättigung hinzu. Man kann auch statt derselben kohlensaures Kali oder Natron zur Sättigung anwenden, aber das weggehende Kohlensäuregas bildet einen so zähen, langsam steigenden Schaum, dafs man bei der Sättigung wenigstens mit Vorsicht verfahren mufs, um nicht durch Uebersteigen der Masse von derselben zu verlieren. Man fügt darauf noch mehr salpetersaures Kali hinzu, ungefähr so viel als das Gewicht der organischen Masse beträgt, dampft das Ganze, soweit es angeht, bis zur Trockenheit ab, und trägt es nach und nach in kleinen Antheilen in einen neuen reinen hessischen Tiegel, der bis zum schwachen Glühen erhitzt worden ist. Hierdurch wird alle organische Materie oxydirt, und das Arsenik, wenn es vorhanden war, in arseniksaures Alkali verwandelt. Es ist hierbei aber wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Materie unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsenik verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemenge vorläufig kleine Proben zu machen, indem man sie in einen kleinen glühenden Tiegel wirft, und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weifs ist. So lange sie schwarz, also kohlehaltig bleibt, mufs mehr Salpeter zugemengt werden.

Die Masse, welche nun im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrichtsaures Alkali enthält, und arseniksaures Alkali enthalten kann, wird in der kleinsten erforderlichen Menge kochenden Wassers aufgelöst, und diese Lösung, ohne dafs man sie von der darin suspendirten phosphorsauren Kalkerde und der Kieselerde abfiltrirt, in einer Porcellanschale durch allmäliges Zusetzen von concentrirter destillirter Schwefelsäure so gesättigt, dafs von letzterer ein kleiner Ueberschufs vorhanden bleibt. Hierauf wird der entstandene Salzbrei so lange vorsichtig erhitzt, bis alle salpetrichte Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben sind. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten. — Besser ist es wohl, diese Operation in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen. Denn wenn in der organischen Substanz Chlormetalle enthalten waren, so kann bei dieser Gelegenheit durch die Schwefelsäure auch Chlorarsenik verflüchtigt werden.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit sehr wenigem kalten Wasser angerührt, und die Flüssigkeit von der grofsen Menge des entstandenen schwefelsauren Kali's abgeseiht. Letzteres wird noch einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und das Waschwasser zur ersten Flüssigkeit gesetzt. Diese wird dann mit Vorsicht nach und nach in eine Entbindungsflasche, aus welcher Wasserstoffgas entwickelt wird, auf die Weise, wie es S. 577 beschrieben ist, gebracht, und das Arsenik aus dem gasförmig sich entbindenden Arsenikwasserstoff dargestellt. Wenn man es vorzieht, kann man auch die Flüssigkeit mit schweflichter Säure behandeln, und sehr lange durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Arsenik als Schwefelarsenik zu fällen.

Ob in den angeführten Fällen diese Methode zweckmäfsiger sei, als die einfache, die organische Substanz mit Chlornatrium und Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise der Destillation zu unterwerfen, mit der Vorsicht, nach Verflüchtigung des Chlorarseniks noch schweflichte Säure anzuwenden, lasse ich dahingestellt.

Es kann bei allen diesen Untersuchungen nicht dringend genug empfohlen werden, alle Reagentien, die man anwendet, vorher auf ihre Reinheit, und namentlich auf einen Gehalt von Arsenik zu untersuchen. Dies geschieht aber sehr einfach auf die Weise, wie es schon oben S. 577 von der Schwefelsäure und vom Zink gezeigt worden ist. Besonders mufs auch die anzuwendende Chlorwasserstoffsäure auf dieselbe Art durch den Marsh'schen Apparat geprüft werden.

Bei diesen Untersuchungen über die Auffindung sehr kleiner Quantitäten von Arsenik in grofsen Mengen von organischen Substanzen verlangt man bisweilen die Quantität des Arseniks annähernd genau zu bestimmen. In diesem Falle behandelt man einen bestimmten Theil der auf einem der angegebenen Weise erhaltenen Lösung, welche das Arsenik nach Zerstörung oder Entfernung der organischen Substanzen

enthält, mit Schwefelwasserstoffgas (S. 582), oxydirt das aus dem erhaltenen Niederschlage vermittelst Ammoniak ausgezogene Schwefelarsenik nach dem Eintrocknen durch rauchende Salpetersäure, und fällt aus dieser Lösung arseniksaure Ammoniak-Magnesia (S. 565), welche man wägt.

Durch den Marsh'schen Apparat kann in der kürzesten Zeit das Arsenik als überzeugender Arsenikspiegel den Augen sichtbar gemacht werden. Hat man z. B., wie dies sehr häufig vorkommt, in grünen Tapeten die Gegenwart des Arseniks zu beweisen, so digerirt man etwas von den Tapeten mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Wärme, und bringt dann diese Flüssigkeit in kleinen Portionen in den Apparat.

LI. Tellur. Te.

Das Tellur hat metallischen Glanz, die Farbe desselben ist der des Antimons ähnlich, doch minder bläulich; in sehr fein zertheiltem Zustande, wenn es aus Auflösungen im metallischen Zustande abgeschieden wird, kann es eine braune Farbe besitzen. Es ist wie das Antimon sehr stark blättrig, krystallisirt in ähnlichen rhomboedrischen Krystallen wie Antimon, Arsenik und Wismuth, ist spröde, und läfst sich leicht pulvern. Es leitet die Elektricität nur sehr schwach. Es ist leicht schmelzbar, ungefähr wie Antimon; durch sehr starke Hitze kann es beim Ausschlufs der Luft verflüchtigt werden. In einem kleinen Kölbchen sublimirt sich das Tellur schon durch die Hitze der Löthrohrflamme, was beim Antimon nicht der Fall ist. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich, brennt mit bläulich-grüner Flamme, und stöfst einen dicken weifsen Rauch von tellurichter Säure aus, welcher nur schwach säuerlich riecht, aber einen Rettiggeruch hat, wenn das Tellur, wie dies sehr häufig der Fall ist, Selen enthält. In einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, setzt sich der Rauch mit graulich-weifser Farbe innerhalb der Glasröhre an, und ändert sich beim starken Erhitzen vollständig in tellurichte Säure um, die zu klaren durchsichtigen Tröpfchen schmilzt. Auf Kohle erhitzt, bildet sich auf derselben ein weifser Beschlag von tellurichter Säure, der eine röthlichgelbe Kante hat, und der, wenn die Reductionsflamme auf ihn gerichtet wird, mit einem grünen (bei Gegenwart von Selen mit einem blaugrünen) Scheine verschwindet. Riecht dabei die Probe nach faulem Rettig, so war Selen im Tellur enthalten. Das specif. Gewicht des Tellurs ist 6,2.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Tellur nicht auflöslich. In Salpetersäure löst es sich leicht auf; die Auflösung enthält tellurichte

Säure, welche sich nach einiger Zeit von selbst wasserfrei als eine körnige krystallinische Masse aus der Auflösung absetzt, so dafs diese nur wenig davon aufgelöst enthält, und durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird. Hat man die Auflösung des Metalls durch Erwärmung unterstützt, so ist die abgesetzte tellurichte Säure noch deutlicher krystallinisch. Vermischt man die salpetersaure Auflösung des Tellurs, ehe sich die tellurichte Säure aus derselben abgesetzt hat, mit Wasser, so erhält man einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure. Auch in Königswasser löst sich das Tellur leicht auf; die Auflösung enthält aufser tellurichter Säure auch etwas Tellursäure. Die tellurichte Säure setzt sich aus der Auflösung nicht von selbst ab, wohl aber schlägt sie sich wasserhaltig nieder, wenn die Auflösung mit Wasser vermischt wird. Setzt man pulverförmiges Tellur zu concentrirter Schwefelsäure, so wird es gröfstentheils aufgelöst; die Auflösung hat eine schöne Purpurfarbe. Durch Verdünnung mit Wasser wird aus der Auflösung das Tellur metallisch niedergeschlagen. Erhitzt man die purpurfarbene Flüssigkeit, so entwickelt sich schweflichte Säure; die Auflösung entfärbt sich und enthält nun tellurichte Säure.

Chlorgas greift bei gewöhnlicher Temperatur das metallische Tellur nicht an; bei gelindem Erhitzen bildet sich indessen bei überschüssigem Chlor weifses Tellurbichlorid (bei überschüssigem Tellur schwarzes Tellurchlorür).

Wird fein gepulvertes Tellur mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat gekocht, so wird es aufgelöst; die Auflösung hat eine rothe Farbe. Sie enthält Tellurkalium und oxydirtes Tellur mit Kali verbunden. Wird die Auflösung indessen auch nur mit wenigem Wasser verdünnt, so wird aus ihr das Tellur metallisch ausgeschieden; sie wird farblos, und enthält blofs Kalihydrat aufgelöst. In einer verdünnten Auflösung von Kalihydrat ist daher das Tellur nicht löslich. Schmelzt man Tellur mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien und Kohle oder mit Cyankalium zusammen, so erhält man alkalische Tellurmetalle, welche sich in Wasser mit Purpurfarbe lösen. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Auflösung mit einer Haut von metallischem Tellur, und allmälig, doch langsam, trübt sie sich bis auf den Boden. Läfst man atmosphärische Luft durch die Auflösung strömen, so geht diese Veränderung rasch von Statten, und es wird fast alles Tellur metallisch aus der Auflösung ausgeschieden. Gegen das Ende der Fällung nimmt die Auflösung eine grüne Farbe an.

Setzt man zu der Auflösung des Tellurkaliums Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich farbloses Tellurwasserstoffgas, ein Gas von unangenehmem Geruch, welches angezündet mit bläulicher Flamme brennt. Es löst sich in Wasser

auf; die Auflösung ist blaſsroth und röthet Lackmuspapier, zersetzt sich aber, in Berührung mit der Luft, sehr bald, wird braunroth und läſst metallisches Tellur fallen. In den Auflösungen von vielen Metalloxydsalzen werden durch Tellurwasserstoff Fällungen von Tellurmetallen erzeugt.

Die Tellurmetalle verhalten sich zwar in mancher Hinsicht ähnlich den Selen- und den Schwefelmetallen; wenn man sie jedoch mit Salpetersäure digerirt, so scheint das Tellur nicht später als das mit ihm verbundene Metall oxydirt und aufgelöst zu werden. Dies gilt auch von den Tellurmetallen, welche in der Natur vorkommen. Aus der Auflösung in Salpetersäure krystallisirt die Verbindung des Metalloxyds mit tellurichter Säure oft leicht heraus. Röstet man die Tellurmetalle in einer Glasröhre durch die Flamme des Löthrohrs, so erhält man ein Sublimat von tellurichter Säure. Wenn sich hierbei ein Rettiggeruch zeigt, wie dies sehr häufig der Fall ist, so enthielt das Tellurmetall Selen.

Eine dem Tellurchlorür (Te Ɇl) entsprechende Sauerstoffverbindung des Tellurs ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Das Tellurchlorür entsteht, wenn metallisches Tellur bei stärkerer Hitze erwärmt wird, und ein schwascher Strom von Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt als eine flüchtige Flüssigkeit von schwarzer Farbe ab, die, erkaltet, zu einer schwarzen, festen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Der Dampf dieser Verbindung ist purpurfarben. Sie raucht nicht an der Luft, wird aber an derselben feucht. Mit Wasser zersetzt, bildet sie eine grauschwarze Flüssigkeit, indem sich auſser tellurichter Säure auch fein zertheiltes metallisches Tellur abscheidet; die tellurichte Säure wird nur zum Theil, das metallische Tellur gar nicht in der zugleich entstehenden Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Wird die Verbindung einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so verwandelt sie sich auf der Oberfläche in Tellurbichlorid. Um aber eine vollständige Umwandlung in Tellurbichlorid zu bewirken, muſs dabei von Zeit zu Zeit das Chlorür erwärmt und geschmolzen werden.

Wird das Chlorür mit trockenem kohlensaurem Natron zersetzt, so erhält man ein Gemenge von tellurichtsaurem Natron und metallischem Tellur.

Tellurichte Säure (Telluroxyd). $Te O^2$.

In reinem Zustande ist die tellurichte Säure von weiſser Farbe; sie schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit, welche heiſs noch gelb, aber beim vollständigen Erkalten weiſs und krystallinisch ist. Beim Zutritt der Luft ist sie in starker Glühhitze vollständig flüchtig; sie erfordert aber zur Verflüchtigung eine höhere Temperatur als das Metall und auch als die ihr in vieler Hin-

sicht ähnliche antimonichte Säure. Sie bildet dabei, wenigstens bei Versuchen im Kleinen, kein krystallinisches Sublimat. Durch Kohle wird die tellurichte Säure bei erhöhter Temperatur leicht zu Metall reducirt, doch schwer durch Wasserstoffgas, weil dazu eine Temperatur erfordert wird, bei welcher die tellurichte Säure schmilzt, und das entstandene Metall sich zu verflüchtigen anfängt.

Die tellurichte Säure, wie sie sich aus der Auflösung des metallischen Tellurs in Salpetersäure von selbst absetzt, ist feinkörnig und krystallinisch. Es ist schon oben angeführt, dafs sie nur in geringer Menge in Salpetersäure auflöslich ist, und nur in gröfserer Menge unmittelbar nach der Auflösung des Tellurs in dieser Säure enthalten ist. In wasserfreiem Zustande ist die tellurichte Säure auch in mehreren anderen Säuren wenig löslich; in Chlorwasserstoffsäure hingegen ist sie leicht löslich. In Ammoniak löst sie sich langsam, und in Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron nur beim Kochen. In Auflösungen von Kali- und Natronhydrat ist sie hingegen löslich. In Wasser löst sie sich nur in sehr geringer Menge; die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht. Die Säure hat daher, wenigstens anfangs, keinen Geschmack, nach einiger Zeit zeigt sie aber einen unangenehmen Metallgeschmack. Legt man sie auf befeuchtetes Lackmuspapier, so wird dies erst nach längerer Zeit roth.

Die wasserhaltige tellurichte Säure erhält man, wenn man eine frisch bereitete salpetersaure Auflösung, oder Tellurbichlorid mit Wasser behandelt, oder wenn man die wasserfreie tellurichte Säure mit einem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali, so lange als Kohlensäuregas entwickelt wird, zusammenschmelzt, das auf diese Weise gebildete tellurichtsaure Kali in Wasser auflöst und die Auflösung mit Salpetersäure vermischt, bis diese deutlich Lackmuspapier zu röthen anfängt. Dieses Hydrat ist weifs, leicht, erdig, nicht krystallinisch; es röthet befeuchtetes Lackmuspapier, ist nicht unbedeutend in Wasser löslich und hat einen metallischen Geschmack. Die Lösung röthet ebenfalls Lackmuspapier; wird sie aber erhitzt, so scheidet sich wasserfreie tellurichte Säure in Körnern ab, und die Flüssigkeit röthet Lackmuspapier nicht mehr. Auch durch gelindes Trocknen der wasserhaltigen tellurichten Säure verliert diese das Wasser; dies geschieht oft schon auf dem Filtrum beim Auswaschen.

Die wasserhaltige tellurichte Säure löst sich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren leicht auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist in concentrirtem Zustande gelb. Nur aus der salpetersauren Auflösung setzt sich nach einiger Zeit, oder durch Erhitzen, wasserfreie tellurichte Säure ab; aus der Auflösung in anderen Säuren geschieht dies nicht.

Die der tellurichten Säure entsprechend zusammengesetzte Chlor-

verbindung, das Tellurbichlorid ($Te Cl^2$), ist weifs, flüchtig, krystallinisch, und leicht zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit schmelzbar. An der Luft raucht es nicht, zieht aber Feuchtigkeit an. Durch Wasser wird es zu einer milchartigen Flüssigkeit zersetzt, indem sich tellurichte Säure abscheidet. Durch Zusetzen von mehr Chlorwasserstoffsäure, oder von verdünnter Schwefelsäure, oder von sehr viel Wasser entsteht aber eine klare Auflösung.

Wird wasserfreie tellurichte Säure in einem Strome von Chlorgas bei einer Temperatur erhitzt, bei welcher sie noch nicht schmilzt, so wird sie in Tellurbichlorid verwandelt.

Wenn eine Auflösung der tellurichten Säure in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, nicht zu viel freie Säure enthält, so bringt Wasser einen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervor.

In der klaren Auflösung der wasserhaltigen tellurichten Säure in Chlorwasserstoffsäure bewirkt eine Auflösung von Kalihydrat, von Ammoniak, von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali oder von kohlensaurem Ammoniak einen starken weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure, der sich in einem Uebermaafse der Fällungsmittel vollständig wieder auflöst. Die mit kohlensaurem Kali im Uebermaafse behandelte Auflösung der tellurichten Säure wird durch längeres Stehen bisweilen grünlich, doch verschwindet die Farbe beim Erhitzen, kommt aber nach dem Erkalten wieder. — Durch kohlensaure Baryterde wird die tellurichte Säure zwar gefällt, aber nicht vollständig.

Chlorbaryum erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag, der sich nicht in Ammoniak auflöst. — Chlorcalcium bringt nur einen Niederschlag hervor, wenn Ammoniak hinzugefügt wird.

Phosphorsaures Natron bringt selbst in der etwas sauren Auflösung der tellurichten Säure eine weifse Fällung hervor. — Oxalsäure giebt aber darin keinen Niederschlag.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällung in der Auflösung der tellurichten Säure.

Galläpfeltinctur erzeugt darin keine Fällung.

Schwefelammonium bringt in einer mit Alkali gesättigten Auflösung der tellurichten Säure einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der in gröfserer Menge fast schwarz erscheint; er löst sich mit grofser Leichtigkeit in einem Uebermaafse des Fällungsmittels wieder auf.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in einer sauren Auflösung der tellurichten Säure sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, der hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat mit dem, der in Zinnoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt

wird. Das Schwefeltellur löst sich in Ammoniak und in einer Auflösung von Kalihydrat auf. Durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft kann der Schwefel vom Tellur abgetrieben werden, so dafs dieses metallisch zurückbleibt. Im Anfange der Erhitzung verflüchtigt sich nur etwas Schwefeltellur.

Schweflichte Säure oder schweflichtsaures Alkali bringt in der sauren Auflösung der tellurichten Säure einen schwarzen Niederschlag von metallischem Tellur hervor. Bei kleinen Mengen der tellurichten Säure zeigt sich dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit oder durch Erhitzen.

Zinnchlorür erzeugt sogleich eine schwarze Fällung.

Metallisches Zink schlägt das Tellur aus den Auflösungen der tellurichten Saure metallisch als eine schwarze, voluminöse Masse nieder.

Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Basen lösen sich meistentheils in Chlorwasserstoffsäure, wenigstens, wenn dieselbe concentrirt ist, auf. Die Auflösungen sind gewöhnlich gelb und riechen beim Erhitzen nicht nach Chlor. Wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, so wird durch Verdünnung mit Wasser wasserhaltige tellurichte Säure gefällt. Aus diesen Auflösungen kann ferner die tellurichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die mit der tellurichten Säure verbunden gewesene Substanz gefunden werden, wenn diese nicht auch durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schweflichte Säure gefällt wird. — Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Alkalien sind in Wasser löslich; die mit den übrigen Basen sind entweder darin unlöslich oder sehr schwerlöslich.

Die Salze der tellurichten Säure sind meistentheils schmelzbar, und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; nur die sehr sauren Salze mit alkalischer Base bilden nach dem Schmelzen ein Glas.

Mit Kohle und Kali oder besser mit Cyankalium in einem Glaskölbchen geglüht, geben die meisten eine Masse, welche mit ausgekochtem Wasser eine weinrothe Auflösung von Tellurkalium giebt.

Durch das Löthrohr erkennt man die tellurichte Säure dadurch, dafs sie in der inneren Flamme auf Kohle sehr leicht reducirt wird; das reducirte Metall verflüchtigt sich sehr leicht, indem es sich wieder oxydirt, und beschlägt dann die Kohle mit einem weifsen Rauch von tellurichter Säure. Wird derselbe mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem blaugrünen Scheine. In Borax und Phosphorsalz löst sich die tellurichte Säure zu einem klaren farblosen Glase auf, das auf Kohle grau und unklar von reducirtem, fein vertheiltem Tellur wird. Von Soda wird die tellurichte Säure auf Platin-

draht zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung weifs wird. Auf Kohle wird sie von der Soda reducirt; das Metall verflüchtigt sich, wobei die Kohle mit weifser tellurichter Säure beschlägt; der Beschlag hat oft eine rothe oder dunkelgelbe Kante. — Um die tellurichte Säure von der antimonichten Säure, mit welcher sie Aehnlichkeit hat, vor dem Löthrohre zu unterscheiden, mufs man sie in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzen. Die tellurichte Säure sublimirt sich in dem oberen kälteren Theile der Röhre als ein weifser Rauch, der da, wo man ihn erhitzt, zu Tropfen schmilzt; doch ist dies nur dann gut zu sehen, wenn die Schicht des Sublimats nicht zu dünn gewesen ist. Die antimonichte Säure für sich in der offenen Glasröhre erhitzt, verflüchtigt sich nur theilweise (S. 441). Beide Oxyde lassen sich auch noch dadurch unterscheiden, dafs der vermittelst des Löthrohrs auf der Kohle bewirkte weifse Beschlag von antimonichter Säure im Reductionsfeuer mit einer bläulichen Färbung der Flamme verschwindet, während die tellurichte Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt.

Die Auflösungen der tellurichten Säure können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium so wie gegen schweflichte Säure sehr gut erkannt werden. Charakteristisch ist das Verhalten des Tellurs oder der Verbindungen desselben beim Schmelzen mit Cyankalium (S. 592).

Tellursäure. TeO^3.

Die Tellursäure kann in grofsen Krystallen erhalten werden; sie ist in Wasser in grofser Menge, aber langsam auflöslich. Von kochendem Wasser wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier, aber wenn sie verdünnt ist, nur ziemlich schwach. Sie schmeckt nicht sauer, sondern unangenehm metallisch. In wässerigem Alkohol ist die Tellursäure löslich, aber nicht in wasserfreiem, und eine gesättigte wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt. Die krystallisirte Säure verliert bei einer Temperatur, die etwas höher als der Kochpunkt des Wassers ist, einen Theil ihres Wassers. Sie sieht dann warm schwach gelblich aus, wird aber beim Erkalten milchweifs, und löst sich sehr langsam, aber vollständig, besonders beim Kochen in Wasser auf. Wird die Säure noch stärker, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, so verliert sie den ganzen Wassergehalt, wird pomeranzengelb, und ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und auch in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, mit welchem sie sich verbindet, ohne sich darin aufzulösen, wenn die Kalilösung nicht sehr concentrirt ist. Bei einer noch mehr erhöhten Temperatur entwickelt die Tellursäure Sauerstoffgas und verwandelt

sich in tellurichte Säure. Die Temperatur, bei welcher die Tellursäure die letzten Antheile von Wasser verliert, und die, bei welcher sie anfängt Sauerstoffgas auszuscheiden, liegen einander sehr nahe. Hat sich durch Erhitzen in ihr tellurichte Säure gebildet, so kann diese durch Chlorwasserstoffsäure von der nicht zersetzten Tellursäure getrennt werden (Berzelius).

Die Auflösung der Tellursäure in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt. Zinnchlorür erzeugt aber in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Säure zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit eine schwarze Färbung.

Von den Salzen, welche die Tellursäure mit Basen bildet, sind die alkalischen in Wasser löslich, jedoch schwerlöslich in alkalischen Auflösungen. Sie haben einen metallischen Geschmack. In der wässerigen Lösung wird durch mehr hinzugesetztes Wasser keine Fällung bewirkt. Die meisten Säuren, selbst Essigsäure, entziehen diesen Salzen die Base. Werden sie bis zu einer Temperatur erhitzt, die noch nicht bis zum Glühen reicht, so werden sie oft ganz unlöslich in Wasser. — Die Verbindungen der Tellursäure mit Erden und Metalloxyden sind meistentheils unlöslich.

Werden die tellursauren Salze bis zum Glühen erhitzt, so schmelzen sie, werden dabei gelb oder braun, und verwandeln sich unter Sauerstoffgasentwicklung in tellurichtsaure Salze.

Die tellursauren Salze können bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, ohne sich zu zersetzen. Diese Auflösung, welche nicht, wie die der tellurichtsauren Salze, eine gelbe Farbe hat, läfst sich mit Wasser verdünnen, ohne dafs sie milchicht wird, wenn auch wenig überschüssige Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. Kocht man indessen die Auflösung, so entweicht Chlor, und dann kann Wasser einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervorbringen, wenn nicht zu viel überschüssige Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist.

Werden die Auflösungen der tellursauren Salze in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und mit einer Auflösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali vermischt, so scheidet sich beim Erwärmen metallisches Tellur als ein schwarzer Niederschlag aus. Dasselbe geschieht mit einer Auflösung der in Wasser nicht auflöslichen tellursauren Salze in Chlorwasserstoffsäure.

Werden die Auflösungen der neutralen tellursauren Salze mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag von tellursaurer Baryterde, der nach einiger Zeit körnig und schwer wird, und in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich ist.

Wird durch eine sehr verdünnte Auflösung der Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so verändert sich die Flüssigkeit anfänglich nicht. Läfst man sie aber in einer verschlossenen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Wand der Flasche mit einer metallisch-glänzenden Rinde von Tellursulphid. Die Flüssigkeit ist dann klar und farblos geworden.

Die tellursauren Salze geben meistentheils, wenn sie mit Kohle und einem feuerbeständigen Alkali oder mit Cyankalium geglüht worden sind, bei der Behandlung mit Wasser eine weinrothe Auflösung von einem alkalischen Tellurmetall.

Vor dem Löthrohr auf Kohle werden viele tellursaure Salze, meistens unter schwacher Verpuffung, zu Tellurmetallen reducirt. Man erkennt vor dem Löthrohr die Tellursäure in den tellursauren Salzen, wie die tellurichte Säure in den tellurichtsauren Salzen, in welche erstere durch Glühen verwandelt werden (S. 592).

Die Tellursäure unterscheidet sich also in ihren Salzen von der tellurichten Säure durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen, wobei Chlor entwickelt wird, und dadurch, dafs ihre Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure nicht gelb, sondern farblos sind, und nicht durch Wasser gefällt werden, wenn auch wenig freie Chlorwasserstoffsäure darin vorhanden ist.

LII. Selen. Se.

Das Selen ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest und spröde. Es ist glasig und von muschligem Bruche, wenn es nach dem Schmelzen schnell abgekühlt wird, aber körnig krystallinisch und von unebenem Bruche nach langsamer Erkaltung. Wird das glasige Selen bis zu 96° bis 97° erhitzt, so geht es rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche die Temperatur des Selens um mehr als 200° erhöht, in den körnig krystallinischen Zustand über. Es hat in geschmolzenen Massen Metallglanz; die Farbe ist dann schwarz oder dunkelgrau. Dünne Fäden des Selens haben eine braunrothe Farbe und sind durchscheinend. Das feingeriebene Pulver des Selens erscheint dunkelroth. Auf unglasirtem Porcellan giebt das Selen einen rothen Strich, doch das körnige einen minder rothen, als das glasige. Das glasige Selen leitet die Wärme etwas schlechter als das körnige. Ersteres ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, letzteres löst sich darin, doch ist es darin schwerlöslich. Wenn Selen am positiven Pole der electrischen Säule durch Elektrolyse der Selenwasserstoffsäure abgeschieden wird, so ist es ganz oder beinahe löslich in Schwefelkohlenstoff, wird es hingegen durch Elektrolyse der selenichten Säure am negativen Pole abgeschie-

den, so ist es gröfstentheils unlöslich in Schwefelkohlenstoff (Berthelot). Wenn man das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure, durch Zink, oder durch andere Mittel als Pulver abgeschieden hat, so ist es zinnoberroth und voluminös, aber von derselben Modification wie das glasige amorphe Selen, durch Kochen wird es schwarz und backt zusammen. Das rothe pulverförmige amorphe Selen wird durch längere Berührung mit Schwefelkohlenstoff in die krystallinische Modification verwandelt; das geschmolzene glasige Selen hat diese Eigenschaft nicht (Mitscherlich). — Das specifische Gewicht des glasigen Selens ist 4,27 bis 4,28, des rothen pulverförmigen 4,24 bis 4,27, das des körnigen ist 4,79 bis 4,8 (Schaffgotsch).

Erhitzt man das Selen, so wird es zuerst weich, dann zähe, und kann wie Siegellack zu dünnen Fäden ausgezogen werden; darauf schmilzt es bei einer Temperatur von ungefähr 250°. Wenn man es noch stärker und so viel wie möglich beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so kocht es und verflüchtigt sich; das Gas hat eine gelbe Farbe, die weniger dunkel als die des Schwefelgases ist. Beim Zutritt der Luft wird es durch brennende Körper angezündet und brennt mit blauer Flamme. Beim Erhitzen des Selens verbreitet sich, selbst wenn die Menge desselben nur ganz gering ist, ein sehr charakteristischer Geruch nach verfaultem Rettig. An diesem Geruch kann das Selen leicht erkannt werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft nicht bis zum Rothglühen, so bildet es blofs einen rothen Rauch, der aus pulverförmigem Selen besteht; der Rettiggeruch entwickelt sich erst bei einer stärkeren Hitze.

Das glasige Selen ist ein Nichtleiter, das körnige krystallinische aber ein Leiter der Elektricität.

Durch Salpetersäure und durch Königswasser wird das Selen zwar etwas schwer, aber doch weit leichter als Schwefel, oxydirt und aufgelöst; in beiden Fällen bildet sich nur selenichte Säure und nicht Selensäure. In verdünnter Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure ist es nicht löslich. Wenn man jedoch letztere Säure aus Chlornatrium durch eine etwas selenhaltige concentrirte Schwefelsäure bereitet, so erhält man eine etwas gelbliche Chlorwasserstoffsäure, aus welcher sich durch die Länge der Zeit ein braunrothes Pulver von fein zertheiltem Selen absetzt; das Selen scheidet sich indessen nicht vollständig auf diese Weise aus der Säure aus. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich; die Auflösung hat eine schöne grüne Farbe; durch Wasser wird es aus derselben mit rother Farbe gefällt. Leitet man Chlorgas über erhitztes Selen, so erhält man entweder flüssiges Selenchlorür $Se^2 Cl$ oder, bei einer gröfseren Menge von Chlorgas, festes Selenchlorid $Se Cl^2$. Bedeckt man

gepulvertes Selen mit Wasser, so dafs dasselbe eine Schicht von einigen Linien über dem Selenpulver bildet, und leitet in dieses Gemenge Chlorgas, so bildet sich erst flüssiges braunes Selenchlorür, und dann weifses festes Selenchlorid, ehe es sich im Wasser auflöst. Hat sich flüssiges Selenchlorür gebildet, das sich längere Zeit unter der Schicht von Wasser erhalten kann, wenn dieselbe ruhig über ihm steht, und bewegt man das Glas, so dafs das Chlorür sich mit dem Wasser mengt, so wird letzteres durch fein zertheiltes Selen roth, denn das Chlorür löst sich nur unter Abscheidung eines Theils des Selens in Wasser auf. Dieses fein zertheilte Selen wird indessen sehr bald durch ferner hinzugeleitetes Chlorgas im Wasser aufgelöst. Wenn das Selen sich vollständig durch Hülfe von Chlorgas in wenigem Wasser aufgelöst hat, und wenn man noch ferner durch die darauf mit vielem Wasser verdünnte Auflösung Chlorgas durchleitet, so verwandelt sich das Selen vollständig in Selensäure, während gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. — Wird Selen mit feuerbeständigem salpetersaurem Alkali geschmolzen, so bildet sich selensaures Alkali.

In einer Auflösung von Kalihydrat löst sich das Selen beim Erhitzen auf, jedoch schwerer als Schwefel. Die Auflösung ist von dunkelbrauner Farbe, so dafs sie fast undurchsichtig erscheint. Wenn Selen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen wird, so erhält man eine dunkelbraune Masse, die mit Wasser dunkelbraune Auflösungen bildet. Die geschmolzenen Massen und die Auflösungen enthalten selenichtsaures Kali und Selenkalium. In Ammoniak ist das Selen nur löslich, wenn es damit in einem zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt wird. In einer Auflösung von schweflichtsauren Alkalien ist das Selen löslich; es bilden sich Salze von Säuren, welche Schwefel und Selen enthalten. Durch Zusatz einer Säure wird Selen wieder abgeschieden, und nach dem Kochen ist in der Lösung kein Selen mehr enthalten. — Wenn man Selen mit Metallen zusammenschmelzt, erhält man Selenmetalle, welche sehr viele Aehnlichkeit mit den Schwefelmetallen, auch in ihrem Verhalten gegen die Reagentien, zeigen, und sehr häufig Metallglanz haben. Sie sind aber lange nicht so genau wie die Schwefelmetalle untersucht worden. Sie werden durch Salpetersäure und Königswasser wie die Schwefelmetalle zersetzt. Auch wird das Selenquecksilber, wie das Schwefelquecksilber, von Salpetersäure nicht angegriffen. Vor dem Löthrohr auf Kohle in der äufseren Flamme erhitzt, geben die Selenmetalle einen Geruch nach verfaultem Rettig. Die Kohle wird gewöhnlich in nicht zu grofser Entfernung von der Probe mit einem stahlgrauen, metallisch schwach glänzenden Anflug von Selen beschlagen. Dieser läfst sich mit der Oxydationsflamme ziemlich leicht von einer Stelle zur andern treiben; bei Berührung mit der Reductions-

flamme giebt er einen blauen Schein. Werden die Selenmetalle in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so ist es oft leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während die übrigen Stoffe oxydirt werden. Sehr häufig bildet sich dann auch selenichte Säure, die sich als ein krystallinisches Netz in dem kälteren Theil der Röhre absetzt. Befindet sich neben dem Selenmetall ein Schwefelmetall, so wird auf diese Weise das Selen oft allein sublimirt, während der Schwefel als schweflichte Säure entweicht. Schwefelarsenik wird manchmal ähnlich wie Selen sublimirt, bei der Behandlung mit Soda und Kohle entwickelt es aber einen Geruch nach Arsenik und nicht nach Selen. — Schmelzt man ein Selenmetall mit Soda auf Kohle zusammen, legt die geschmolzene Masse auf ein Silberblech und befeuchtet sie mit etwas Wasser, so wird das Silber braun oder schwarz.

Werden die Verbindungen des Selens mit den alkalischen Metallen, sowohl wenn diese auf trockenem als wenn sie auf nassem Wege erzeugt worden sind, mit einer Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, behandelt, so entwickelt sich Selenwasserstoffgas als eine farblose Gasart, die, mit atmosphärischer Luft gemengt, einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch hat, aber im concentrirten Zustande in hohem Grade giftig und sehr gefährlich einzuathmen ist. Auch die Verbindungen des Selens mit einigen anderen Metallen, namentlich mit Eisen, geben, mit Säuren behandelt, diese Gasart. Wird Selen in Wasserstoffgas erhitzt, bis es sich verflüchtigt, so bildet sich ebenfalls Selenwasserstoffgas. — Das Selenwasserstoffgas ist in Wasser auflöslich; die Auflösung ist zwar farblos, färbt sich aber durch den Einfluſs des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft bald roth von abgeschiedenem rothen pulverförmigen Selen. Sie bringt in den Auflösungen der meisten neutralen Metalloxydsalze, selbst in denen des Eisens, Fällungen von Selenmetallen hervor, von denen die meisten schwarz oder dunkelbraun sind, und metallischen Glanz annehmen, wenn man sie mit einem harten Körper reibt. Nur die Niederschläge in den Auflösungen der Zink-, Mangan- und Cersalze sind fleischroth (Berzelius).

Selenichte Säure. SeO^2.

Sie bildet in wasserhaltigem Zustande Krystalle, die einige Aehnlichkeit mit denen des salpetersauren Kalis haben. Sie sublimirt sich bei einer Temperatur, die einige Grade unter dem Kochpunkte der Schwefelsäure liegt, unzersetzt als krystallinische wasserfreie Säure, ohne vorher eigentlich zu schmelzen. Das Gas der selenichten Säure hat eine schwach gelblich-grüne Farbe, riecht sauer, aber nicht nach

faulem Rettig. Die sublimirte wasserfreie Säure zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Die selenichte Säure ist sehr leicht in Wasser auflöslich; in kochendem sogar in allen Verhältnissen. Beim Erkalten der concentrirten heifsen Auflösung schiefst sie in Krystallen an. Auch in Alkohol löst sie sich auf. Sie gehört, schon wegen ihrer geringen Flüchtigkeit, zu den stärkeren Säuren. Sie ist in der Auflösung des Selens in Salpetersäure und Königswasser enthalten.

Das der selenichten Säure entsprechende Chlorid $Se\,Cl^2$, welches sich bildet, wenn Selen oder Selenmetalle mit einem Ueberschufs von Chlorgas erwärmt werden, ist eine weifse, feste Masse. Es verflüchtigt sich durch Erhitzen, und kann zu einem krystallinischen Anflug sublimirt werden. Das Gas des Chlorids besitzt, wie das der selenichten Säure, eine schwach gelblich-grüne Farbe. Das Chlorid löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser auf; die Auflösung enthält selenichte Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Von den selenichtsauren Salzen sind die, welche ein Alkali zur Basis haben, alle in Wasser auflöslich. Die Auflösungen der neutralen alkalischen selenichtsauren Salze reagiren alkalisch und haben auch einen alkalischen Geschmack. Neutrale selenichtsaure Verbindungen, deren Auflösungen das Lackmuspapier nicht verändern, giebt es nicht. Die Verbindungen der selenichten Säure mit den Erden und Metalloxyden sind theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich in Wasser; von freien Säuren werden sie jedoch aufgelöst; manche derselben sind indessen sehr schwerlöslich darin, wie z. B. das selenichtsaure Bleioxyd und das selenichtsaure Silberoxyd in Salpetersäure. Die sauren selenichtsauren Salze scheinen alle in Wasser leichtlöslich zu sein.

Die auflöslichen neutralen selenichtsauren Salze werden durch Auflösungen von Baryterdesalzen gefällt; der Niederschlag der selenichtsauren Baryterde löst sich aber in freien Säuren auf.

Die Auflösungen der selenichtsauren Salze in Wasser oder in Säuren, so wie die Auflösung der selenichten Säure selbst, werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, und kein Chlorgas aus ihnen entwickelt. Leitet man durch eine verdünnte Auflösung von selenichter Säure Chlorgas, so wird dieselbe unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Selensäure verwandelt, die beide in einer verdünnten Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der verdünnten Auflösung der selenichten Säure in Wasser oder in Säuren — so wie auch in den durch Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Säure sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese

kein Metalloxyd enthalten, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, — einen citronengelben Niederschlag, welcher durch Erhitzen der Flüssigkeit dunkelgelb oder beinahe zinnoberroth wird. Auch durch Trocknen erhält er diese Farbe.

Wird zu der Auflösung eines neutralen oder alkalischen selenichtsauren Salzes Schwefelammonium gesetzt, so entsteht ebenfalls ein rother oder rothbrauner Niederschlag, welcher in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sehr leicht auflöslich ist und durch Chlorwasserstoffsäure oder durch andere verdünnte Säuren wieder gefällt wird. — In reinem Ammoniak ist das Schwefelselen nicht löslich, was bemerkenswerth ist; es scheint sich also das Schwefelselen mehr wie eine Mengung von Schwefel und von Selen gegen Ammoniak zu verhalten.

In der Auflösung der selenichten Säure in Wasser, so wie in der Auflösung eines selenichtsauren Salzes in Wasser oder in Säure, wird beim Zusatz einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser die selenichte Säure zu Selen reducirt, welches nach einiger Zeit die Flüssigkeit trübt, dieselbe erst gelblich färbt und sich dann als zinnoberrothes Pulver ausscheidet, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und dieselbe ganz trübe roth färbt; später setzen sich rothe Flocken ab. Bisweilen erfolgt die rothe Trübung bei sehr kleinen Mengen von selenichter Säure spät und langsam, aber schneller, wenn das Ganze etwas erwärmt wird. Wird die Flüssigkeit anhaltend gekocht, so vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens, werden schwarz, und nehmen nun ein sehr kleines Volumen ein. — Oft lassen sich kleine Quantitäten von aufgelöster selenichter Säure sehr schwer und langsam durch schweflichte Säure zu Selen reduciren. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung viel Salpetersäure enthalten ist. Man mufs dann zu der Flüssigkeit nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, kochen, darauf schweflichte Säure hinzusetzen und wieder erhitzen, worauf alsdann das Selen, manchmal indessen erst nach längerem Stehen, sich niederschlägt.

Durch metallisches Zink wird das Selen aus der Auflösung der selenichten Säure gefällt; doch geschieht die Fällung nicht vollständig, weil sich sogleich ein saures selenichtsaures Zinkoxyd bildet; es bekleidet sich zuerst das Zink mit einer kupferfarbenen Schicht, und später scheidet sich das gefällte Selen in rothen, braunen und schwärzlichen Flocken ab. Wendet man eine concentrirte Lösung von selenichter Säure an, so scheidet sich neben freiem Selen auch Selenzink aus und es bildet sich saures selenichtsaures Zinkoxyd. Enthält die selenichte Säure Schwefelsäure, so fällt das Selen sehr langsam, und enthält etwas Schwefel. Auch bei Gegenwart von Arsenik erfolgt die Ausscheidung des Selens langsam.

Auch metallisches Eisen kann rothes Selen aus der Auflösung der selenichten Säure fällen.

Zinnchlorür fällt sogleich rothes Selen aus einer Auflösung der selenichten Säure. Auch aus einer sehr verdünnten Auflösung dieser Säure kann durch Zinnchlorür das Selen mit rother Farbe ausgeschieden werden.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul kann das Selen aus der selenichten Säure reduciren. Wenn man eine Spur von selenichter Säure und darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu concentrirter Schwefelsäure setzt, so erhält man eine Reaction, die der vollkommen ähnlich ist, welche entsteht, wenn Eisenvitriollösung einer Schwefelsäure hinzugefügt wird, welche eine Spur einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs enthält. In beiden Fällen wird die Grenze beider Flüssigkeiten purpurroth gefärbt. Die Aehnlichkeit beider Reactionen verschwindet aber nach kurzer Zeit. Die durch selenichte Säure hervorgebrachte wird bald roth durch fein zertheiltes Selen; schneller geschieht dies durch Erhitzen, oder durch Verdünnen mit Wasser. Nach längerer Zeit setzt sich dann fein zertheiltes Selen zu Boden. — Auf diese Weise prüft man eine selenhaltige Schwefelsäure auf Selen.

In den in Wasser unlöslichen selenichtsauren Salzen erkennt man die selenichte Säure, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, durch das Verhalten dieser sauren Auflösung gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen schweflichte Säure. Enthalten die selenichtsauren Salze Metalloxyde, die durch jedes dieser beiden Reagentien ebenfalls gefällt werden, so müssen dieselben durch Behandlung mit Schwefelammonium oder durch andere Mittel von der selenichten Säure getrennt werden. — Lösen sich die in Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, so mufs man sie in Salpetersäure aufzulösen suchen.

Wenn die selenichtsauren Salze in fester Form mit Chlorammonium gemengt werden, und man das Gemenge beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so erhält man sublimirtes Selen.

Werden die selenichtsauren Salze gelinde geglüht, und enthalten sie auch nur Spuren von organischen Stoffen, so wird eine geringe Menge der selenichten Säure des Salzes zu Selen reducirt, und sind die Salze auflöslich, so lösen sie sich dann mit schwach röthlicher Farbe auf. Wird ein selenichtsaures Salz, dessen Base ein feuerbeständiges Alkali ist, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so bildet sich ein alkalisches Selenmetall, das sich in Wasser mit dunkelrother Farbe auflöst. Glüht man ein selenichtsaures Salz, dessen Base eine alkalische Erde ist, mit Kohlenpulver, so bekommt man Selenmetalle, die zum Theil unlöslich sind, wie z. B. Selencalcium. Auch durch

Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas werden die Verbindungen der selenichten Säure mit den Alkalien und den alkalischen Erden in Selenmetalle verwandelt.

Vor dem Löthrohre auf Kohle entwickeln die selenichtsauren Salze in der inneren Flamme einen Theil des Selens, und zeigen daher einen azurblauen Schein und einen Geruch nach faulem Rettig, wodurch sie leicht erkannt werden können. Auch mit Phosphorsalz in der inneren Flamme auf Kohle behandelt, entwickeln sie einen starken Rettiggeruch. — Setzt man zu einer klaren Perle, die man auf Kohle aus Kieselsäure und Soda geblasen hat, ein wenig von einem selenichtsauren Salze, und erhitzt das Ganze in der inneren Flamme, so wird die Perle braunroth. Durch anhaltendes Blasen aber wird diese Farbe wieder zerstört. — Schmelzt man etwas von einem selenichtsauren Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme, schneidet dann den Theil der Kohle, wo die Schmelzung geschehen ist, aus, legt ihn auf ein Silberblech, und benetzt ihn mit einem Tropfen Wasser, so wird an dieser Stelle das Silber schwarz oder dunkelbraun.

Durch die charakteristische rothe, vermittelst schweflichter Säure bewirkte Fällung der selenichten Säure als Selen aus den etwas sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze können also dieselben leicht erkannt und von anderen Salzen unterschieden werden. Da sich ferner das Selen in seinem reinen Zustande selbst sehr ausgezeichnet verhält, so ist das reducirte Selen noch ferner leicht zu prüfen. — Auch durch den charakteristischen Rettiggeruch, den die selenichtsauren Salze entwickeln, wenn sie mit dem Löthrohr behandelt werden, ist das Selen leicht in ihnen zu finden.

Selensäure. SeO^3.

Die Selensäure in wasserhaltigem Zustande ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die bis zu 280° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man sie stärker, so wird sie in Sauerstoff und in selenichte Säure zersetzt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Mit Wasser vermischt, erhitzt sie sich in concentrirtem Zustande wie Schwefelsäure mit demselben. Wie diese ist sie stark sauer und ätzend (Mitscherlich).

Kocht man wasserhaltige Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie zerlegt; es bildet sich selenichte Säure, während Chlorgas entweicht. Eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Selensäure, oder von einem selensauren Salze mit Chlorwasserstoffsäure, löst daher, wie Königswasser, Platin auf, weshalb sie nicht in Platingefäfsen behandelt werden darf.

Die Auflösung der Selensäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und

zersetzt. Hat man aber die Auflösung vorher mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so dafs sich selenichte Säure gebildet hat, so wird in der Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas ein gelber Niederschlag bewirkt.

Die Selensäure wird durch Schwefelammonium nicht gefällt und nicht in Schwefelselen verwandelt, auch wenn die Säure mit Ammoniak oder einer anderen Base gesättigt worden ist. Wird die Auflösung nach dem Zusatz des Schwefelammoniums durch eine verdünnte Säure zersetzt, so wird kein Schwefelselen gefällt.

Auch durch schweflichte Säure wird die Auflösung der Selensäure nicht zersetzt. Nur erst wenn durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist, wird durch schweflichte Säure das Selen abgeschieden.

Die wasserhaltige Selensäure löst, wie die meisten wasserhaltigen Säuren, Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf. Sie hat aber auch die Eigenschaft, Kupfer und selbst Gold aufzulösen, indem sie dadurch theilweise in selenichte Säure verwandelt wird. Platin löst sich jedoch nicht darin auf.

Mit den Basen bildet die Selensäure Salze, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen haben. Die sauren und neutralen selensauren Salze sind in Wasser auflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Selensäure mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd, welche in Wasser theils sehr schwerlöslich, theils fast unlöslich sind, und wie die entsprechenden schwefelsauren Salze auch durch eine freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst werden. Man kann daher die Selensäure in ihrer Auflösung in Wasser oder in den Auflösungen ihrer Salze auf ähnliche Weise, wie die Schwefelsäure, durch die Auflösung eines Baryterdesalzes auffinden; nur mufs man, um sich von der Unlöslichkeit des entstandenen Niederschlags von selensaurer Baryterde in freien Säuren zu überzeugen, nicht Chlorwasserstoffsäure, besonders nicht heifs oder kochend anwenden, weil diese in der Wärme zersetzend auf die Selensäure einwirkt. Bei Anwendung von Salpetersäure findet aber keine Zersetzung statt. Die selensaure Baryterde ist nicht so ganz vollkommen in Wasser unlöslich wie die schwefelsaure Baryterde. Noch mehr wird von derselben gelöst, wenn sie mit verdünnten Säuren behandelt wird. Sie wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig durch Lösungen von kohlensauren Alkalien zersetzt.

Die Auflösungen der selensauren Salze entwickeln, wenn sie anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, wie die Selensäure selbst, Chlorgas, und die Selensäure in ihnen verwandelt sich in selenichte Säure.

Die Auflösungen der selensauren Salze werden durch Schwefel-

wasserstoffwasser oder durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, wenn sie nicht ein Metalloxyd enthalten, welches dabei als Schwefelmetall gefällt werden kann. Hat man indessen die Auflösung des Salzes vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird sie dann durch Schwefelwasserstoffgas so zersetzt, wie eine Auflösung der selenichten Säure.

Die selensauren Salze werden in ihren Auflösungen durch eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser nicht zersetzt; doch geschieht dies, wenn man sie vorher lange und anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure kocht.

In den in Wasser und in Säuren unlöslichen oder wenigstens sehr schwer löslichen selensauren Salzen, wie in der selensauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und in dem selensauren Bleioxyd findet man die Gegenwart der Selensäure, wenn man sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron behandelt. Man übersättigt darauf die von dem ungelösten Rückstande abfiltrirte und verdünnte Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fügt eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzu, wodurch ein weifser Niederschlag von selensaurer Baryterde entsteht. Leichter ist es aber in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure zu verwandeln, und sich dann von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen. Die gänzliche Umwandlung der Selensäure in selenichte Säure in den unlöslichen selensauren Salzen, namentlich in der selensauren Baryterde, durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht indessen langsam und schwierig. Da die selenichtsauren Salze fast alle in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn sich die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat. Ist jedoch die Selensäure mit Bleioxyd verbunden gewesen, so erfolgt, wegen Bildung von Chlorblei, keine vollständige Auflösung.

Wird ein selensaures Salz mit Chlornatrium gemengt, und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure einer Destillation unterworfen, so entweicht zuerst unter Chlorentwicklung eine wäfsrige Lösung von Selenchlorid $Se\,Cl^2$, und endlich destillirt eine ölartige, in Wasser vollständig lösliche Verbindung von selenichter Säure mit Schwefelsäure über.

Wird zu einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure, die mit so viel Wasser verdünnt worden ist, dafs sie zwar deutlich, aber schwach bläulich erscheint, ein selensaures Salz, ein lösliches oder selbst ein unlösliches, wie z. B. selensaure Baryterde, gesetzt, und man fügt dann noch Schwefelsäure hinzu, und erwärmt das Ganze, so wird dadurch die Auflösung ganz entfärbt. Diese Entfärbung erfolgt auch, wenn statt des Zusatzes von Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure an-

gewandt wird, weil dann Chlor frei wird, das die Indigoauflösung entfärbt.

Wenn die selensauren Salze in fester Form mit Chlorammonium gemengt und in einer kleinen Retorte erhitzt werden, geben sie sublimirtes Selen. Erhitzt man die Verbindungen der Selensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so werden sie in Selenmetalle verwandelt, und zwar leichter, als die analogen schwefelsauren Salze durch Wasserstoffgas zersetzt werden. Auch beim Erhitzen mit Kohlenpulver bilden diese selensauren Salze Selenmetalle.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die selensauren Salze in allen Stücken wie die selenichtsauren Salze.

Die Selensäure kann also sowohl in ungebundenem Zustande, als auch in den Auflösungen der selensauren Salze, durch ihr Verhalten gegen die Auflösung eines Baryterdesalzes besonders leicht erkannt werden, da keine andere Säure (aufser Schwefelsäure, von welcher weiter unten die Rede sein wird) ein in Wasser und in verdünnten Säuren fast ganz unlösliches Baryterdesalz bildet. Da man ferner durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure sowohl in freiem Zustande, als auch in ihren Salzen in selenichte Säure verwandeln kann, so kann man die Reagentien, durch welche man letztere Säure entdecken kann, ebenfalls zur Auffindung der Selensäure anwenden.

LIII. Schwefel. S.

Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, im Allgemeinen von gelber Farbe, kann aber von verschiedenen Modificationen erhalten werden, von denen einige weniger beständig als andere sind. Der in der Natur vorkommende Schwefel ist von rein gelber Farbe, muschligem Bruch, spröde, durchscheinend oder beinahe durchsichtig, und hat das specif. Gewicht 2,06; wenn er krystallisirt vorkommt, so bildet er Rhombenoctaëder. Es ist vollständig und leicht in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt aus dieser Lösung wieder in denselben Krystallen heraus.

Wird der Schwefel geschmolzen, so kann er nach dem Erkalten auch in Krystallen, aber von prismatischer Form, erhalten werden, welche gelblich und fast durchsichtig sind und das spec. Gewicht 1,98 besitzen. Nach einiger Zeit aber wird dieser Schwefel undurchsichtig, und in octaëdrischen Schwefel verwandelt, so dafs die früher durchsichtigen prismatischen Krystalle aus einer grofsen Anzahl sehr kleiner rhombenoctaëdrischer Krystalle bestehen, wenn sie undurchsichtig geworden sind. Der im Handel vorkommende Stangenschwefel ist von dieser Art.

Wird der Schwefel einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so schmilzt er bei 110°; er ist dann dünnflüssig und von gelber Farbe. Bei 140° bis 150° fängt er an zähflüssiger zu werden, und sich dunkler zu färben; bei 220° ist er am dickflüssigsten und von röthlicher Farbe; man kann dann das Gefäfs umkehren, ohne dafs etwas herausfliefst. Gegen 240° wird er wieder etwas dünnflüssiger, und von braunröthlicher Farbe. Bis gegen 340° nimmt er an Dünnflüssigkeit zu, und sieht dabei braunroth aus (Déville).

Giefst man den dünnflüssigen, nur bis zu seinem Schmelzpunkte oder etwas darüber erhitzten Schwefel in kaltes Wasser, so erstarrt er zu gelblichen zerreiblichen Kugeln, die in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Giefst man aber den dickflüssigen Schwefel in dünnen Fäden in kaltes Wasser, so bleibt er sehr lange weich und behält die dunklere Farbe. Dieser weiche Schwefel hat das spec. Gew. 1,96, und enthält mehr als ein Drittel seiner Masse von einer Modification des Schwefels, welche in Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist. — Der weiche Schwefel wird durch die Länge der Zeit gelb, zerreiblich und ist dann in Schwefelkohlenstoff löslich; weit schneller geschieht dies durch eine gelinde Temperatur-Erhöhung, welche aber lange nicht den Schmelzpunkt des Schwefels erreicht. Bei diesem Uebergange wird Wärme frei.

Bei 47° siedet der Schwefel und verwandelt sich in ein braungelbes Gas. Verflüchtigt man Schwefel in einer Retorte, so condensirt sich der Schwefeldampf im Halse der Retorte zu braunen zähen Tropfen, die in dem Maafse, als sie mehr erkalten, dünnflüssiger werden, bis sie erstarren. Wird aber der Schwefeldampf rasch bis unter den Schmelzpunkt des Schwefels erkaltet, so verwandelt es sich in pulverförmigen Schwefel von gelber Farbe (Schwefelblumen). Die kleinen Körner bestehen im Innern aus weichem Schwefel, und lösen sich daher nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff auf. Je älter sie sind, um so mehr haben sie sich in gewöhnlichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel verwandelt. Leitet man den Schwefeldampf vermittelst eines Kohlensäurestromes in kaltes Wasser, so ist der condensirte Schwefel weich, gelb und undurchsichtig, und hat ein spec. Gewicht von 1,87, ändert sich aber bald in gewöhnlichen Schwefel um (Müller).

Wird der durch Erhitzen bei 300° und durch schnelles Abkühlen weich gewordene Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei, wie schon oben bemerkt, ein bedeutender Theil ungelöst bleibt, so giebt die Lösung beim Concentriren durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zuerst octaëdrischen Schwefel, dann eine zähe Masse, welche zuletzt bei freiwilliger Verdunstung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs krümlich wird. Dieser krümliche Schwefel ist, nachdem er vom Schwefelkohlenstoff getrennt, unlöslich in demselben geworden (Magnus).

Wird der Schwefel mit einer höchst geringen Menge von Fett (mit $\frac{1}{500}$) bis zu 300° oder bis zum Siedepunkt erhitzt, und dann in kaltes Wasser gegossen, so zeigt der weiche Schwefel in dickeren Schichten eine ganz schwarze Farbe, und nur in sehr dünnen Schichten ist er tief rubinroth. Wird derselbe mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so giebt der Theil, der sich darin auflöst, eine rothe Lösung (Mitscherlich).

Im Allgemeinen ist der Schwefel, welcher aus seinen Verbindungen durch eine rasche Zersetzung abgeschieden wird, anfangs amorph und in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Der Schwefel brennt an der Luft, wenn er angezündet wird, mit blauer Flamme, unter Verbreitung des Geruchs von schweflichter Säure, die sich allein bildet; selbst beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas erzeugt sich nur schweflichte Säure, nicht Schwefelsäure. An diesem Geruch kann der Schwefel selbst in sehr kleinen Quantitäten sehr leicht erkannt werden, wenn er auch so verunreinigt ist, dafs er durch sein äufseres Ansehen weniger leicht zu erkennen wäre.

Wird Schwefel mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke längere Zeit digerirt oder gekocht, so schmilzt er zu Kugeln, wird unvollkommen von der Säure benetzt, und löst sich endlich auf, indem er in Schwefelsäure verwandelt wird. Die vollständige Auflösung desselben geschieht aber aufserordentlich schwer, und erfordert eine häufige Erneuerung der Salpetersäure; durch rauchende starke Salpetersäure aber wird der Schwefel weit schneller bei gelindem Erwärmen vollständig aufgelöst.

Von Chlorwasserstoffsäure wird der Schwefel nicht angegriffen. Königswasser löst ihn leichter als Salpetersäure allein auf, aber unter denselben Erscheinungen wie diese. In gepulvertem Zustande mit dem Königswasser in Berührung löst er sich bei gelinder Wärme in gröfserer Menge auf, als wenn er sogleich damit gekocht wird, weil er sich dann zu Kugeln zusammenballt, die schwieriger und langsamer angegriffen werden. Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali verhält sich auf eine ähnliche Weise gegen Schwefel wie Königswasser. Leitet man Chlorgas über gepulverten Schwefel, so verwandelt er sich in flüssigen Chlorschwefel von gelber und gelbbrauner Farbe, der in allen Verhältnissen Schwefel enthalten kann. Concentrirte Schwefelsäure verändert den Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wird er damit erhitzt, so bildet sich schweflichte Säure. Wird der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf gepulverten sehr trocknen Schwefel geleitet, so bilden sich Verbindungen von brauner, grüner und schön blauer Farbe. Wird Schwefel mit salpetersaurem Kali geschmolzen, so oxydirt er sich mit einer glänzenden Feuererscheinung zu Schwefelsäure, welche sich mit dem Kali verbindet.

Von einer Auflösung von Kalihydrat wird der Schwefel leicht, besonders beim Kochen, aufgelöst. Die Auflösung hat eine braungelbe Farbe, wenn sie heifs ist, und sieht nach dem Erkalten gelb aus. Sie enthält, wenn hinreichend Schwefel bei der Auflösung vorhanden gewesen war, höchstes Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali und auch von Borax löst den Schwefel beim Kochen unter denselben Erscheinungen auf, jedoch weit schwerer als die Auflösung des Kalihydrats.

Ammoniak löst nichts vom Schwefel auf, wenn dieser rein ist. Enthält er jedoch selbst nur unbedeutende Spuren von Arsenik, so wird von dem Ammoniak Schwefelarsenik aufgelöst. Wird aber der Schwefel mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so bildet sich höchstes Schwefelammonium und unterschweflichtsaures Ammoniak.

Schmelzt man Schwefel im Ueberschufs mit Kalihydrat bei gelinder Hitze, so enthält die geschmolzene Masse ebenfalls höchstes Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Letzteres scheidet sich zum Theil auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse aus. Erhitzt man Schwefel im Ueberschufs mit kohlensaurem Kali bis zu 180°, aber nicht stärker, so erhält man eine Masse, die aus dem höchsten Schwefelkalium und unterschweflichtsaurem Kali besteht; erhitzt man aber bis zum Glühen, so enthält sie höchstes Schwefelkalium und schwefelsaures Kali. Diese Masse sieht heifs dunkelschwarzbraun aus, erkaltet rothbraun. Schmelzt man gewöhnlichen Borax in wasserfreiem Zustande mit Schwefel, so bilden sich nur geringe Mengen von Schwefelnatrium und von schwefelsaurem Natron. Schmelzt man aber wasserfreien neutralen Borax mit Schwefel, so erhält man viel Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. Durch Liegen an der Luft wird die Masse allmälig zersetzt, indem das Schwefelkalium sich zu unterschweflichtsaurem Kali oxydirt. Auch in den Auflösungen des Schwefelkaliums geschieht eine ähnliche Oxydation.

Wird Schwefel mit Metallen zusammengeschmolzen, so bilden sich in den meisten Fällen, oft unter Lichterscheinung, Schwefelmetalle. Dieselben entstehen auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Metalloxyden, wobei schweflichte Säure entwickelt wird. Auch durch Erhitzen mehrerer Metalle in Schwefelwasserstoffgas werden unter Wasserstoffgasabscheidung Schwefelmetalle erzeugt; besser indessen durch Erhitzen der Metalloxyde in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasser gebildet wird. Auf nassem Wege können die Schwefelmetalle gebildet werden, wenn die Auflösungen der Metalloxyde in Säuren mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelammonium behandelt werden.

Die Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, HS, ist ein farbloses Gas, das durch starken Druck und Abkühlung zu einer klaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, und sogar zu einer festen weifsen krystallinischen Masse condensirt werden kann. Das Schwefelwasserstoffgas hat einen eigenthümlichen sehr unangenehmen Geruch, welcher Aehnlichkeit mit dem der faulen Eier hat, deren Geruch auch von einer sehr kleinen Menge von Schwefelwasserstoff herrührt. Schon eine sehr geringe Menge dieses Gases theilt einer grofsen Menge eines anderen geruchlosen Gases, z. B. der atmosphärischen Luft, diesen unangenehmen Geruch mit; eben so dem Wasser und anderen Flüssigkeiten, weshalb die kleinsten Mengen des freien Schwefelwasserstoffs leicht und unzweideutig durch den Geruch entdeckt werden können.

Das Schwefelwasserstoffgas brennt, wenn es an der Luft angezündet wird, mit einer blauen Flamme und unter Entwicklung von schweflichtsaurem Gase; es läfst sich schon durch einen glimmenden Holzspahn anzünden. Wird es bei nicht vollständigem Zutritt der Luft verbrannt, so setzt sich unverbrannter Schwefel an den Wänden des Gefäfses ab. Wird es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt und dann angezündet, so explodirt es mit Heftigkeit. Im trockenen Zustande wird es von Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft nicht verändert; im feuchten Zustande, oder wenn es in Wasser aufgelöst ist, wird es aber dadurch zersetzt. Selbst schweflichtsaures Gas wirkt fast gar nicht auf Schwefelwasserstoffgas, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Berührung mit Wasser zersetzen sich aber beide gegenseitig.

Auch durch erhöhte Temperatur, namentlich durch Glühen wird das Schwefelwasserstoffgas zersetzt; es scheidet sich Schwefel aus, und Wasserstoffgas wird frei. Diese Zersetzung ist aber nur eine theilweise. Durch ein geringeres Erhitzen wird das Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt etwas Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich dabei etwas schweflichte Säure, und Schwefel scheidet sich ab. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Schwefelwasserstoffgas. Chlorgas zersetzt dasselbe und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure, während Schwefel abgeschieden wird; bringt man ein Uebermaafs von Chlor hinzu, so wird der Schwefel in Chlorschwefel verwandelt; Brom- und Jodgas wirken ähnlich. Ist Jod in einer Lösung von Jodkalium oder in einem andern ähnlichen Auflösungsmittel gelöst, so wird es schnell durch Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung von Schwefel in Jodwasserstoffsäure verwandelt.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Schwefelwasserstoff-

gas ebenfalls, und zwar ziemlich gewaltsam, indem sich Schwefel abscheidet.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wird von einer Auflösung von Kalihydrat vollständig absorbirt und je nach der Menge des gelösten Schwefelwasserstoffs in Schwefelkalium oder in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium verwandelt. Enthält aber das Gas noch Wasserstoffgas, so geschieht die Absorption nicht vollständig. Enthält es Kohlensäuregas, so trübt es Kalkwasser, wenn es durch dasselbe geleitet wird.

Das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig, aber nicht in sehr grofser Menge von Wasser absorbirt; das Wasser nimmt zwei bis drei Volume von diesem Gase auf. Die Auflösung ist farblos und riecht eben so unangenehm wie das Gas. Es ist diese Lösung eins der unentbehrlichsten Reagentien in der analytischen Chemie. Sie röthet das Lackmuspapier, jedoch nicht sehr stark. Beim vollständigen Ausschlufs der Luft bleibt diese Auflösung unzersetzt; beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich aber in kurzer Zeit, indem der im Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff oxydirt wird und Schwefel sich ausscheidet. Hierbei wird die Auflösung zuerst milchicht; nach und nach verliert sie dann ihren Geruch, und der ausgeschiedene Schwefel sinkt zu Boden. Dieser Schwefel hat immer eine weifse, nie eine gelbliche Farbe. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht auflöslich.

Durch Kochen kann der Schwefelwasserstoff aus seiner Auflösung in Wasser verjagt werden, doch hält es schwer, in kurzer Zeit das Wasser dadurch geruchlos zu machen.

Die wässerige Auflösung des Schwefelwasserstoffs erleidet fast durch dieselben Substanzen eine Zersetzung, durch welche das Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Am leichtesten geschieht dies durch eine wässerige Auflösung von Chlor, so wie durch Brom und Jod; hierbei scheidet sich immer Schwefel aus, während Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Auch schweflichte Säure bewirkt leicht eine Zersetzung; Salpetersäure, welche frei ist von salpetrichter Säure, zersetzt die Auflösung nicht.

In einem anderen Verhältnifs verbinden sich Schwefel und Wasserstoff (vielleicht HS^5) zu einem tropfbar flüssigen ölartigen Körper von braungelber Farbe, der schwerer als Wasser ist, und in demselben zu Boden sinkt. Er kann sich nur aus einer sauren Flüssigkeit ausscheiden; in einer alkalischen wird er zersetzt. Wasser verwandelt ihn in Schwefelwasserstoff, das sich auflöst, und in Schwefel. Beim Zutritt der Luft zerlegt er sich ebenfalls in Schwefelwasserstoff, das entweicht, und in Schwefel, der zurückbleibt. Der Körper wird daher in dem Maafse, als diese Zersetzung fortschreitet, immer dickflüssiger; es dauert ziemlich lange, ehe der Schwefel rein zurückbleibt. — Die Verbindung riecht zwar nach Schwefelwasserstoff, das aus derselben

durch Zersetzung entwickelt wird, aber sie hat daneben noch einen eigenthümlichen widerlichen Geruch. Durch eine Menge von Körpern, fast durch dieselben, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und in Sauerstoff zersetzen, wird sie schnell, oft augenblicklich, in Schwefelwasserstoff und in Schwefel zerlegt; bisweilen geschieht dies mit einer Feuererscheinung.

Der Schwefelwasserstoff bildet meistens mit den Oxyden der Metalle Schwefelmetalle. Es giebt aber einige Oxyde, welche durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden; von diesen wird weiter unten die Rede sein. — Auch die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle werden meistens durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde Alkalien bilden, sind in Wasser auflöslich. Die Metalle der Alkalien verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Die Verbindungen, die sie damit eingehen, sind zinnoberroth, gelblich oder braun; sie ziehen alle aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefsen zu einer gelben Flüssigkeit. Sie können in manchen Fällen krystallisirt erhalten werden, und enthalten dann Krystallisationswasser. Die Auflösungen derselben in Wasser bläuen alle das rothe Lackmuspapier. Die alkalischen Schwefelmetalle, welche die geringste Menge Schwefel enthalten, lösen sich eigentlich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, doch wird diese an der Luft leicht gelb, und bekommt so dieselbe Farbe wie die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle, welche mehr Schwefel enthalten. Die farblose Auflösung dieser alkalischen Schwefelmetalle nimmt im concentrirten Zustande, besonders in der Wärme, gepulverten Schwefel auf, wodurch sie ebenfalls eine gelbe Farbe bekommt und den Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle gleich wird, welche mehr Schwefel enthalten.

Die Verbindungen des Schwefels mit den alkalischen Metallen sind auch in Alkohol auflöslich. Enthalten sie unterschweflichtsaure oder schwefelsaure Alkalien, so bleiben diese ungelöst zurück. Aus einer concentrirten wäfsrigen Lösung scheiden sich durch Alkohol erstere anfangs als eine schwere Lösung, letztere als Pulver aus.

Die Auflösungen dieser Schwefelmetalle in Wasser werden durch fast alle Säuren, selbst durch die schwächsten, zersetzt, und zwar immer unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Schon die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bewirkt diese Zersetzung; daher riechen diese Verbindungen, sowohl im trocknen als auch im aufgelösten Zustand, wiewohl schwach, nach Schwefelwasserstoff. Enthält die alkalische Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so müfste die Auflösung derselben eigentlich bei der Zersetzung durch

eine Säure nicht getrübt werden; sie wird dabei jedoch immer mehr oder weniger durch abgeschiedenen Schwefel milchicht oder wenigstens opalisirend, weil es fast nicht möglich ist, die Auflösung von jeder Spur von überschüssigem Schwefel völlig frei zu erhalten. Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen mehr Schwefel, so wird bei der Zersetzung ihrer Auflösung vermittelst einer Säure zugleich Schwefel, immer als weifser Niederschlag, abgeschieden, und zwar desto mehr, je mehr in der Verbindung davon enthalten war.

Zersetzt man die Auflösungen der alkalischen Schwefelverbindungen, die viel Schwefel enthalten, durch eine Säure, am besten durch nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und zwar auf die Weise, dafs man die Auflösung nach und nach in die Säure tröpfelt, während man das Ganze oft umschüttelt, so entwickelt sich immer Schwefelwasserstoffgas; doch bildet sich auch dann Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel und scheidet sich als ölartiger Körper ab. Eine äufserst kleine Menge davon ist beständig dem aus Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle vermittelst einer Säure gefällten Schwefel beigemengt.

Werden die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle der Luft ausgesetzt, so erleiden sie, aufser durch den Kohlensäuregehalt der Luft, auch durch den Sauerstoffgehalt derselben eine Zersetzung und oxydiren sich zu unterschweflichtsauren Alkalien. Aus den Auflösungen der höheren Schwefelungsstufen wird hierbei Schwefel ausgeschieden. In der Auflösung der niedrigsten Schwefelungsstufe hingegen wird dabei freies Alkalihydrat gebildet.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde alkalische Erden bilden, haben viel Aehnlichkeit mit den alkalischen Schwefelmetallen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien. Die Verbindungen, welche das Minimum von Schwefel enthalten, werden durch Wasser nicht unzersetzt aufgelöst, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit dem Schwefelmetall und in Hydrate der alkalischen Erden zerlegt. Die ersteren sind weit leichter auflöslich als die letzteren, die zum Theil sehr schwerlöslich sind, wie namentlich das Hydrat der Kalkerde.

Die eigentlichen Erden und einige der eigentlichen Metalloxyde werden nur sehr schwer in Schwefelmetalle verwandelt. Setzt man zu den neutralen Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze Schwefelammonium, so geschieht in den meisten Fällen die Zersetzung auf die Weise, dafs die Erde oder das Metalloxyd gefällt werden, während Schwefelwasserstoff frei wird (S. 136).

Die meisten Verbindungen des Schwefels mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser und in Auflösungen von Salzen ganz unauflöslich. Man bedient sich daher, sowohl bei qualitativen, als auch bei

quantitativen Untersuchungen, ganz vorzüglich des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelammoniums, um aus den Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde diese als Schwefelmetalle niederzuschlagen, da hierdurch in den meisten Fällen selbst geringe Spuren von aufgelösten Metalloxyden vollständig gefällt werden; auch können die hierdurch entstehenden Niederschläge ihrer Natur nach oft sicherer erkannt werden, als es bei den Fällungen durch andere Reagentien der Fall ist, da sie häufig eine ausgezeichnete Farbe besitzen. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium sind deshalb die wichtigsten von allen Reagentien, welche bei chemischen Analysen gebraucht werden.

Gegen die verschiedenen Reagentien verhalten sich die Schwefelmetalle verschieden, doch zeigen sie alle gegen Königswasser und auch gegen Selpetersäure ziemlich ein gleiches Verhalten.

Kocht man sie gepulvert anhaltend mit Königswasser, so oxydiren sie sich, der Schwefel stets zu Schwefelsäure, und nie zu einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels; es wird dadurch aber immer das Metall früher vollständig oxydirt, als der mit demselben verbundene Schwefel. Das oxydirte Metall löst sich gewöhnlich vollständig in der Säure auf, nur dann nicht, wenn es mit der Chlorwasserstoffsäure oder mit der entstandenen Schwefelsäure eine Verbindung bildet, die unlöslich oder schwerlöslich ist, wie z. B. Silber und Blei. Der Schwefel oxydirt sich weit langsamer, so dafs, nach der vollständigen Zersetzung des Schwefelmetalls, noch reiner Schwefel zurückbleibt. Die Farbe des sich ausscheidenden Schwefels ist zuerst gewöhnlich grau, weil er noch mit unzersetztem Schwefelmetall gemengt ist; durch längeres Kochen oder Digeriren wird die Farbe desselben aber gelb. Beim Kochen schmilzt der ausgeschiedene Schwefel, wird nicht vollkommen durch die Säure benetzt, schwimmt oft auf der Oberfläche derselben, und fällt erst zu Boden, wenn man mit dem Kochen aufhört. Um den Schwefel des Schwefelmetalls vollkommen zu oxydiren, mufs man es gewöhnlich aufserordentlich lange mit Königswasser digeriren, und dies mehrmals erneuern. Am besten oxydirt man den Schwefel vollständig, wenn man das fein gepulverte Schwefelmetall mit sehr starkem Königswasser bei so gelinder Wärme digerirt, dafs der Schwefel nicht zusammenballen und schmelzen kann.

Aehnlich wie Königswasser wirkt Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali auf Schwefelmetalle. Man kann sich dieser Oxydationsmethode oft mit sehr gutem Erfolge in solchen Fällen bedienen, in welchen die Anwendung eines Kalisalzes nicht von Nachtheil ist. Man übergiefst das gepulverte Schwefelmetall mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zuerst nur wenig chlorsaures Kali hinzu. Wenn nach der Digestion bei gelinder Wärme die Chlorentwicklung aufgehört hat, fügt man neue Mengen des Salzes hinzu,

und fährt damit so lange fort, bis entweder der Schwefel ganz aufgelöst ist, oder von rein gelber Farbe sich abgeschieden hat. Auch in diesem Falle wird die Oxydation des Schwefels beschleunigt, wenn man bei der Digestion nicht eine so starke Hitze anwendet, dafs er zusammenballt.

Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke, vom specif. Gewicht 1,2, wirkt auf Schwefelmetalle ähnlich wie Königswasser, nur minder energisch. Es entwickeln sich bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Salpetersäure in der Wärme rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Das oxydirte Metall wird vollständig aufgelöst, wenn es in der Salpetersäure auflöslich ist, und wenn es mit der entstandenen Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet. Bei der Digestion von Schwefelantimon und von Schwefelzinn mit Salpetersäure bleibt daher Schwefel mit antimonichter Säure und Zinnoxyd ungelöst zurück; auch nach der Digestion des Schwefelbleis mit Salpetersäure enthält der abgeschiedene Schwefel mehr oder weniger schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleioxyds als salpetersaures Salz aufgelöst bleibt. Schwefelquecksilber ist beinahe das einzige Schwefelmetall, welches durch Digestion mit Salpetersäure keine Zersetzung erleidet; durch Digestion mit Königswasser wird es aber auf die oben angeführte Art zerlegt.

Rauchende Salpetersäure wirkt bei weitem heftiger auf Schwefelmetalle als Königswasser und gewöhnliche Salpetersäure. Wird die rauchende Säure auf ein sehr fein gepulvertes trockenes Schwefelmetall gegossen, so entsteht in den meisten Fällen eine deutliche Feuererscheinung, und gewöhlich wird nicht nur das Metall, sondern auch der Schwefel oxydirt, so dafs sich das Schwefelmetall ganz in schwefelsaures Metalloxyd verwandelt, welches in hinzugesetztem Wasser gewöhnlich vollständig auflöslich ist.

Gegen Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle verschieden. In fein zertheiltem Zustande entwickeln die meisten derselben, wenn sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt werden, Schwefelwasserstoffgas. Dies ist vorzüglich bei den Schwefelmetallen der Fall, deren Metalle mit Hülfe einer verdünnten Säure das Wasser leicht zersetzen, wie Schwefeleisen und Schwefelmangan; schwerer schon werden dadurch Schwefelzink, und fast gar nicht Schwefelnickel und Schwefelkobalt zersetzt. Aber auch solche Schwefelmetalle, deren Metalle das Wasser mit Hülfe einer Säure sehr schwer oder gar nicht zersetzen, werden in fein zertheiltem Zustande beim Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft ganz vollständig und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wie Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelcadmium und Schwefelzinn. Hierbei schei-

det sich, wenn das Schwefelmetall gerade so viel Schwefel enthält, als erforderlich ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, gar kein Schwefel ab, und es erfolgt, wenn das entstandene Chlormetall nicht unlöslich ist, eine vollständige Auflösung. Dies ist der Fall bei der Schwefelungsstufe des Eisens und des Antimons, welche der niedrigsten Oxydationsstufe dieser Metalle entspricht. Enthalten die Schwefelmetalle aber mehr Schwefel, so scheidet sich dieser überschüssige Schwefel ab; es ist indessen bisweilen schwer, den abgeschiedenen Schwefel von rein gelber Farbe zu erhalten, wenn man nicht eine recht starke, am besten rauchende Chlorwasserstoffsäure anwendet. Dies findet namentlich bei den höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies) und des Antimons statt.

Gegen sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle auf eine andere Weise. Manche derselben lösen sich in sehr verdünnten Säuren leicht auf, während andere, wenn die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs enthält, ganz unauflöslich in diesen verdünnten Säuren sind, wenn sie auch von der concentrirten Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht zersetzt werden. Hiernach lassen sich die Schwefelmetalle, welche in den Auflösungen der Metalloxyde durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entstehen, in zwei ziemlich streng geschiedene Abtheilungen bringen, nämlich in solche, die aus sauren Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, und in solche, die sich aus den verdünnten sauren Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff abscheiden. (S. 135)

Verdünnte S c h w e f e l s ä u r e verhält sich gegen Schwefelmetalle in den meisten Fällen wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Die Schwefelmetalle der ersten Abtheilung, die also nur aus den alkalischen Auflösungen der Metalloxyde der ersten Klasse durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, entstehen auch, wenn man zu den neutralen Auflösungen dieser Metalloxyde Schwefelammonium oder die Lösung eines anderen alkalischen Schwefelmetalls setzt. Um daher ein Metalloxyd der ersten Abtheilung als Schwefelmetall zu fällen, macht man die Auflösung desselben, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali, am besten durch Ammoniak, neutral oder alkalisch (denn ein Ueberschufs von Alkali verhindert nicht die Fällung des Schwefelmetalls), und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Wenn auch das Metalloxyd durch den Ueberschufs des Alkalis gefällt wird, so verwandelt es sich in frisch gefälltem Zustande doch in Schwefelmetall, sobald eine hinreichende Menge Schwefelammonium hinzugesetzt wird. Man kann in den meisten Fällen einen ziemlichen Ueberschufs von

Schwefelammonium anwenden, ohne dafs man zu befürchten hat, dafs dadurch etwas des entstandenen Schwefelmetalls aufgelöst wird.

Die meisten Metalloxyde der ersten Abtheilung werden selbst aus den neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Dies ist indessen nur der Fall, wenn das Metalloxyd an eine starke (unorganische) Säure, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure u. s. w., gebunden ist. Einige Metalloxyde dieser Abtheilung werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren neutralen Auflösungen theilweise als Schwefelmetalle gefällt, wenn sie auch an starke Säuren gebunden sind; die Fällung hört aber auf, sobald eine gehörige Menge Säure durch die Entstehung des Schwefelmetalls frei geworden ist. Von dieser Art sind die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze, die starke Säuren enthalten.

Sind die Metalloxyde dieser Abtheilung an sehr schwache organische Säuren gebunden, so können dieselben aus ihren Auflösungen theilweise, bisweilen auch vollständig als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. So wird Zinkoxyd vollständig gefällt, wenn es an Essigsäure gebunden ist, auch wenn die Auflösung des neutralen essigsauren Zinkoxyds stark mit Essigsäure versetzt worden ist. Auch Kobaltoxyd und Nickeloxyd werden aus neutralen essigsauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle niedergeschlagen; wird hingegen zu der neutralen essigsauren Auflösung jener Oxyde eine grofse Menge freier Essigsäure gesetzt, so wird nichts gefällt. In einer Auflösung von neutralem essigsaurem Manganoxydul wird im Anfange keine Fällung durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt; nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas Schwefelmangan ab. Wird aber zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird nichts vom Schwefelmangan niedergeschlagen. Aus einer neutralen Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd scheidet sich durch Schwefelwasserstoffgas schwarzes Schwefeleisen ab; enthält sie indessen freie Essigsäure, so entsteht nur ein gelblichweifser Niederschlag von Schwefel.

Ist ein Metalloxyd der ersten Abtheilung aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium gefällt worden, so wird das enstandene Schwefelmetall in den meisten Fällen mit Leichtigkeit unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wenn die Flüssigkeit durch eine verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure übersättigt wird. Gewöhnlich ist die Auflösung durch ausgeschiedenen Schwefel mehr oder weniger milchicht, da das angewandte Schwefelammonium in den häufigsten Fällen überschüssigen Schwefel enthält und von gelber Farbe ist. Nur die durch Schwefelammonium gefällten Schwefelverbindungen des Kobalts und des Nickels machen hiervon eine merkwürdige Aussnahme. Sie widerstehen der Auflösung in verdünnter

Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (S. 264 und 271). Das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelzink wird nur durch nicht zu verdünnte Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung aufgelöst.

Wenn man ein Metalloxyd der zweiten Abtheilung aus seiner sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall fällt, so unterscheidet sich in den meisten Fällen der zuerst gebildete Niederschlag des Schwefelmetalls in seinem Aeufsern nicht von dem, der später gefällt wird, wenn die Flüssigkeit sich der Sättigung mit Schwefelwaserstoff nähert. Bei den Auflösungen einiger Metalloxyde, namentlich bei der des Quecksilberoxyds (S. 327), so wie bei der des Chlorbleis (S. 286), werden durch wenig Schwefelwasserstoffgas andere Verbindungen gefällt als durch ein Uebermaafs desselben.

Ein grofser Theil der Metalloxyde der zweiten Abtheilung läfst sich aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetall fällen, und die meisten dieser Schwefelmetalle werden durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels nicht aufgelöst, selbst wenn sich das Oxyd in Ammoniak leicht auflöst. So lassen sich aus den Auflösungen der Silberoxyd- und der Kupferoxydsalze in einem Ueberschufs von Ammoniak die Metalloxyde durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällen und abscheiden.

Andere Metalloxyde der zweiten Abtheilung hingegen, besonders solche, welche sich mehr wie Säuren und weniger wie Basen verhalten, können aus neutralen oder alkalischen Auflösungen nicht vollständig durch Schwefelammonium gefällt werden, weil die dadurch entstehenden Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelammonium mehr oder weniger leicht auflöslich sind (S. 135).

Die Schwefelmetalle haben alle ein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohr. Wenn sie auf der Kohle in der äufseren Flamme oder in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme erhitzt werden, so entwickeln sie alle schweflichte Säure, die sehr leicht durch den Geruch erkannt werden kann, und die ein befeuchtetes Lackmuspapier röthet. Oft wird dabei auch Schwefel sublimirt, oft aber auch nicht; dies hängt meistentheils von der mehr oder weniger geneigten Lage der Glasröhre während des Erhitzens ab. Gegen eine Perle von Kieselsäure und Soda verhalten sich Substanzen, welche Schwefelmetalle enthalten, wie dies weiter unten bei den schwefelsauren Salzen angegeben ist; wenn indessen das mit dem Schwefel verbundene Metall diese Perle färben sollte, so kann man sich durch das Löthrohr dadurch ganz unzweideutig von der Gegenwart des Schwefels überzeugen, dafs man die Substanz auf Kohle mit Soda schmelzt, und das mit einem Messer ausgeschnittene Stück der Kohle, welches die geschmolzene Probe enthält, auf Silberblech legt, auf welchem man

es befeuchtet; bei Gegenwart eines Schwefelmetalles entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Fleck auf dem Silber. Besser ist es oft, hierzu statt reiner Soda eine Mengung von einem Theil Borax mit zwei Theilen Soda anzuwenden, und mit diesem Gemenge das Schwefelmetall, oder ein Metall, in welchem man eine kleine Menge von Schwefelmetall vermuthet, auf Kohle zu schmelzen. Der Zusatz von Borax hat den Vortheil, dafs das entstandene Schwefelnatrium nicht in die Kohle geht, sondern eine von der Kohle leicht zu trennende Masse bleibt. Es ist in diesen Fällen das aufgelöste Schwefelnatrium, welches auf Silber Schwefelsilber bildet. Doch ist zu bemerken, dafs Selenmetalle, selenichtsaure und selensaure Salze mit Soda geschmolzen sich ganz ähnlich verhalten (S. 598 und S. 603).

Die Schwefelmetalle sind beim Ausschlufs der Luft feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltenen Metalle nicht flüchtig sind. Die flüchtigen Metalle hingegen bilden flüchtige Schwefelmetalle, doch scheinen diese oft nicht ganz so flüchtig wie die in ihnen enthaltenen Metalle zu sein, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik und Schwefelselen.

Mengt man die Schwefelmetalle mit Chlorammonium, und erhitzt das Gemenge, so werden die meisten in Chlormetalle oder in Verbindungen von Chlor- und Schwefelmetalle verändert. Andere Schwefelmetalle, namentlich die Sulfide, wie Schwefelantimon und Schwefelzinn, verflüchtigen sich dabei vollständig.

Werden die Schwefelmetalle mit Cyankalium geschmolzen, so werden die meisten davon reducirt, indem sich Rhodankalium bildet. Die Sulfide erzeugen aufser dem Rhodankalium noch Schwefelkalium, das sich mit unzersetztem Sulphid zu einem Schwefelsalze verbindet, das der Einwirkung des Cyankaliums widersteht; es wird daher nur ein Theil des Metalls reducirt.

Durch Glühen beim Ausschlufs der Luft verlieren mehrere höhere Schwefelungsstufen der Metalle einen Theil ihres Schwefels, und verwandeln sich in niedrigere Schwefelungsstufen; es ist jedoch schwer, so vollständig allen überschüssigen Schwefel abzutreiben, dafs die niedrige Schwefelungsstufe rein zurückbleibt. Von dieser Art sind die höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies), des Kupfers, des Zinns (Musivgold) und des Antimons. — Aber auch mehrere Schwefelmetalle, welche durch Erhitzen beim vollständigen Ausschlufs der Luft keinen Schwefel verlieren würden, verlieren, wenn sie in einem kleinen Glaskölbchen, oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme geglüht werden, eine kleine Menge Schwefel, welche sich in den kälteren Theilen der Glasröhre absetzt, weil in der Glasröhre der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff derselben einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetall austreibt.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die meisten Schwefelmetalle in basisch schwefelsaure Oxyde verwandelt, indem schweflichte Säure entweicht. Die Erzeugung derselben hört auf, wenn eine gewisse Menge des Metalls sich zu Oxyd oxydirt hat. Ist dasselbe eine stärkere Base, so wird dann der noch nicht oxydirte Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und bildet schwefelsaures Metalloxyd.

Die Schwefelmetalle gleichen sich im Aeufsern nicht sehr. Einige von denen, die in der Natur vorkommen, haben metallischen Glanz, wie Metalle selbst, anderen fehlt er. Die, welche künstlich auf nassem Wege hervorgebracht werden, haben bei ganz gleicher Zusammensetzung oft sogar eine ganz andere Farbe, als die, welche in der Natur vorkommen, und die, welche auf trockenem Wege dargestellt werden. Das in der Natur vorkommende, und das auf trockenem Wege bereitete Schwefelantimon hat eine schwarze Farbe und metallischen Glanz, während das auf nassem Wege gebildete von rother Farbe und ohne metallischen Glanz ist; das natürlich vorkommende und künstlich durch Sublimation erhaltene Schwefelquecksilber ist roth, das auf nassem Wege erzeugte meistens schwarz.

Viele von den künstlich auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen, besonders viele von denen, welche aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium gefällt worden sind, oxydiren sich aufserordentlich leicht beim Zutritt der Luft, was bei denen, die in der Natur vorkommen und die auf trockenem Wege dargestellt worden sind, nicht oder wenigstens lange nicht so leicht der Fall ist. Aus diesem Grunde färbt sich das durch Schwefelammonium gefällte schwarze Schwefeleisen auf dem Filtrum rothbraun, das Schwefelmangan braun oder braunschwarz.

Der Schwefelwasserstoff ist so leicht durch den Geruch zu entdecken, dafs man zu seiner Entdeckung kaum eines anderen Mittels bedarf, selbst wenn die Menge desselben nur gering ist. Man kann sonst zu der Auflösung des Schwefelwasserstoffs in Wasser eine Metalloxydauflösung, am besten eine Bleioxydauflösung setzen, um sich durch die Fällung des Schwefelmetalls von der Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu überzeugen; eben so kann man sie auch an der Bräunung eines mit einer essigsauren Bleioxydauflösung getränkten Papiers erkennen. Wenn man Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einem Gasgemenge vermuthet, so hängt man das mit Bleioxydauflösung getränkte Papier in dem Gase auf. — Die Schwefelmetalle lassen sich schon leicht durch das Löthrohr erkennen.

Unterschweflichte Säure (dithionichte Säure). $S^2 O^2$.

Diese Säure ist in reinem Zustande, und auch in Verbindung mit Wasser noch unbekannt, da, wenn man sie in ihren Salzen von der

Base durch eine stärkere Säure zu trennen sucht, sie sich sehr bald zu zersetzen anfängt.

Die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen sind in Wasser leicht auflöslich. Nur wenige Salze der unterschweflichten Säure sind sehr schwerlöslich, wie z. B. die unterschweflichtsaure Baryterde. Aufser den Salzen, welche Alkalien und alkalische Erden als Basen enthalten, lassen sich nur wenige andere einfache unterschweflichtsaure Salze darstellen, da die Neigung, sich zu zersetzen, besonders bei den metallischen Salzen der unterschweflichten Säure sehr grofs ist. Aber viel beständiger sind die Doppelsalze, welche ein Alkali und ein Metalloxyd zugleich als Basen enthalten.

Wenn man zu den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze eine Säure setzt, so bleiben sie in den ersten Augenblicken klar, besonders wenn sie und die Säuren sehr verdünnt sind. Bald aber werden sie trübe, und durch sich ausscheidenden Schwefel milchicht, während sich zugleich ein Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. Die Zersetzung der unterschweflichten Säure durch eine Säure erfolgt anfänglich rasch, und bedeutend schneller, wenn das Ganze erwärmt wird, aber die vollständige Zersetzung derselben in Schwefel und in schweflichte Säure ist bei nicht zu kleinen Mengen selbst nach einem Zeitraum von einigen Wochen noch nicht vollendet, und noch nach dieser Zeit enthält die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit kleine Mengen von unzersetzter unterschweflichter Säure. — Der durch verdünnte Säuren aus den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze ausgeschiedene Schwefel ist, nachdem er nicht mehr in der Flüssigkeit suspendirt ist, sondern sich abgeschieden hat, von gelber Farbe, auch bei kleinen Mengen bisweilen von weicher Consistenz. Die meisten Säuren verhalten sich in dieser Hinsicht gleich, nur Essigsäure scheidet aus den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze den Schwefel von weifser Farbe ab, die er auch nach dem Kochen der Flüssigkeit behält. Aeufserst schwache Säuren zersetzen die Lösung des unterschweflichtsauren Alkalis nicht, auch nicht beim Kochen. Zu diesen Säuren gehören Borsäure und arsenichte Säure; auch Kohlensäuregas, durch die Auflösungen desselben lange Zeit hindurch geleitet, bringt keine Veränderung und Zersetzung hervor.

Wenn man die unterschweflichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure betröpfelt, so entwickelt sich unter Brausen schweflichtsaures Gas, das durch seinen Geruch sehr deutlich wahrgenommen werden kann. Geschieht die Befeuchtung auf einem Silberblech, so wird nach längerer Zeit die Stelle des Silbers, wo die befeuchtete Masse lag, geschwärzt.

Sehr verdünnte Salpetersäure bewirkt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze eine Abscheidung des Schwefels von gelber

Farbe. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die unterschweflichte Säure in ihren Salzen beim Kochen zu Schwefelsäure.

Eine ähnliche Zersetzung wie durch freie Säuren erleidet die Lösung der unterschweflichtsauren Alkalien durch Lösungen neutraler Verbindungen von schwachen Basen mit starken Säuren. Fügt man zu der Lösung des unterschweflichtsauren Natrons die Lösung von Chromoxydalaun, so trübt sich die Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, und es bildet sich ein Absatz von Schwefel. Beim Kochen erscheint derselbe schneller, und es zeigt sich ein Geruch nach schweflichter Säure. — Eine Lösung von Eisenchlorid wird durch unterschweflichtsaures Natron sogleich tief dunkelbraunroth, aber nur vorübergehend, gefärbt; es ist dies die Farbe des unterschweflichtsauren Eisenoxyds. Nach kurzer Zeit nimmt die Lösung eine der Eisenchloridlösung ähnliche Farbe an, und fängt dann an milchicht trübe zu werden, es zeigt sich ein Absatz von Schwefel, aber kein Geruch nach schweflichter Säure; endlich wird die Lösung farblos und enthält Eisenoxydul. Ein sehr gelindes Erwärmen beschleunigt diese Zersetzung. (Wegen eines geringen Gehalts von Eisenoxyd giebt auch die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit dem unterschweflichtsauren Natron eine geringe schnell vorübergehende rothbräunliche Färbung.)

Eine Lösung von Thonerdealaun trübt die Lösung des unterschweflichtsauren Natrons bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht. Durch Kochen entsteht aber ein Absatz von Schwefel und schweflichtsaurer Thonerde; es bleibt aber viel Thonerde gelöst, wenn man nicht sehr lange kocht, und beim Erkalten löst sich noch mehr davon auf.

Durch Kalihydratlösung wird die unterschweflichte Säure nicht zersetzt, die übrigen Säuren des Schwefels, welche mehr Schwefel als die schweflichte Säure enthalten, werden dadurch zerlegt.

Durch Kochen werden die Auflösungen der meisten unterschweflichtsauren Salze nicht zersetzt. Die Auflösung der unterschweflichtsauren Kalkerde wird durch Kochen in schweflichtsaure Kalkerde und in Schwefel zerlegt. — In Alkohol sind auch die alkalischen unterschweflichtsauren Salze unlöslich.

Das unterschweflichtsaure Natron zersetzt die Salze mehrerer Metalloxyde; bildet sich hierbei ein Schwefelmetall, so entsteht gleichzeitig Schwefelsäure. Diese Zersetzung tritt aber nicht bei allen Metalloxyden und unter allen Umständen ein.

Eine wäfsrige Lösung von Arseniksäure verändert die Lösung des unterschweflichtsauren Natrons sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen, wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure; es scheidet sich nach und nach Schwefel aus, und es bildet sich schwef-

lichte Säure. Fügt man aber sodann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Kochen, ein starker gelber Niederschlag von Schwefelarsenik. Arseniksaures Natron verändert sich durch unterschweflichtsaures Natron nicht. Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich Schwefelarsenik ab.

Eine wäfsrige Lösung von arsenichter Säure zersetzt das unterschweflichtsaure Natron nicht, auch nicht beim Kochen. Fügt man aber Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, schnell beim Erhitzen ein Niederschlag von Schwefelarsenik.

Eine Lösung von antimonsaurem Kali, zu dem noch Kalihydratlösung hinzugefügt worden, wird durch unterschweflichtsaures Natron nicht verändert, auch nicht beim Kochen. Nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auch beim Kochen kein Schwefelantimon ab, wohl aber nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure.

Eine Lösung von antimonichter Säure in Kalihydrat zeigt dasselbe Verhalten.

Wird dreifach Chlorantimon mit Wasser versetzt, so dafs eine milchichte Flüssigkeit entsteht, so wird diese durch einen Zusatz von unterschweflichtsaurem Natron klar. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich langsam, schneller beim Erwärmen, in der Lösung rothes Schwefelantimon (welches aber durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird).

Wird eine wäfsrige Lösung von Zinnchlorid mit so viel Kalihydrat versetzt, dafs das gefällte Zinnoxyd aufgelöst worden ist, so erleidet sie durch unterschweflichtsaures Natron keine Veränderung. In einer reinen Zinnchloridlösung bringt unterschweflichtsaures Natron einen weifslich gelben Niederschlag hervor, während sich schweflichte Säure entwickelt. Beim Kochen wird fast alles Zinnoxyd ausgeschieden, indem die Lösung gallertartig wird. Schwefelzinn bildet sich aber hierbei nicht. Durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kann die Abscheidung des Zinnoxyds fast ganz verhindert werden.

In einer Lösung von Zinnchlorür in Kalihydrat bringt unterschweflichtsaures Natron keine Veränderung hervor. Durch Chlorwasserstoffsäure erfolgt, besonders schnell beim Kochen, ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid.; die filtrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und Zinnchlorid. — Setzt man eine sehr geringe Menge von unterschweflichtsaurem Natron zu Zinnchlorür, so bekommt man nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag; fügt man sehr wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so ist dieser Niederschlag oft schwarz, oft braungelb.

Saures chromsaures Kali bringt in der Lösung des unter-

schweflichtsauren Natrons anfangs keine Veränderung hervor. Die Flüssigkeit färbt sich mit der Zeit dunkelbraun, und es bildet sich ein Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd. Fügt man aber Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich ein Absatz von Schwefel, die Flüssigkeit wird sogleich grün und enthält nur Chromoxyd.

Aus einer Lösung von übermangansaurem Kali wird durch unterschweflichtsaures Natron braunes Manganoxydhydrat gefällt. Fügt man zum übermangansauren Kali ein wenig verdünnte Schwefelsäure, so wird die Lösung durch unterschweflichtsaures Natron sogleich farblos.

Salpetersaures Wismuthoxyd wird durch unterschweflichtsaures Natron gelb, es erzeugt sich ein brauner Niederschlag, der nach langer Zeit schwarz wird. Durch Kochen wird der Niederschlag sogleich schwarz.

Platinchlorid giebt mit unterschweflichtsaurem Natron unter Absetzung von Schwefel und Entwicklung von schweflichter Säure eine tief braune Lösung, aber keinen Niederschlag von Schwefelplatin, auch nicht beim Kochen. Fügt man aber Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin; die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos. — In einer Lösung von Platinchlorid in einem Uebermaafs von Kalihydrat bringt unterschweflichtsaures Natron keine Veränderung hervor, auch nicht beim Kochen.

Goldchlorid wird durch unterschweflichtsaures Natron, wenn dasselbe nur in geringer Menge hinzugefügt wird, tief schwarz; beim Kochen entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelgold, indem die Flüssigkeit farblos wird. Setzt man aber zu einer grofsen Menge von unterschweflichtsaurem Natron nur wenig Goldchlorid, so entsteht kein schwarzes Schwefelgold, auch nicht beim Kochen; die Lösung wird milchicht durch sich ausscheidenden Schwefel, und es bildet sich farbloses unterschweflichtsaures Goldoxydul-Natron, in welchem das Gold nicht durch Eisenoxydulsalze und durch Oxalsäure zu reduciren ist, wohl aber, wenn auch langsam, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelgold gefällt wird. (Fordos und Gélis.) — Fügt man zur Goldchloridlösung einen Ueberschufs von Kalihydrat, und darauf viel oder wenig unterschweflichtsaures Natron, so erfolgt selbst beim Kochen kaum eine Veränderung; es bildet sich nur ein sehr geringer brauner Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblick weifs ist und aus unterschweflichtsaurem Silberoxyd besteht. Er wird indessen bald gelblich, braun, und endlich schwarz, indem sich Schwefelsilber bildet, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze erhitzt wird. Hat man zu einer Auflösung einer bedeuten-

den Menge von salpetersaurem Silberoxyd nur sehr wenig von der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes gesetzt, so wird der Niederchlag auch nach langer Zeit nur braun, nicht schwarz, und er bleibt auch nach dem Kochen der Flüssigkeit braun. Durch ein Uebermaafs einer Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes hingegen wird der Niederschlag des unterschweflichtsauren Silberoxyds, wenn er sich noch nicht zersetzt hat, vollkommen aufgelöst; die Auflösung, welche ein Doppelsalz von unterschweflichtsaurem Silberoxyd mit unterschweflichtsaurem Natron enthält, besitzt einen süfsen Geschmack und bleibt auch nach längerem Kochen klar. Setzt man aber zu derselben eine Säure hinzu, so wird in verdünnten Flüssigkeiten ebenfalls anfangs keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit aber bildet sich ein weifslicher Niederschlag, der bald seine Farbe verändert, und endlich, besonders schnell beim Kochen, in schwarzes Schwefelsilber sich verwandelt. Die Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons löst auch frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber in grofser Menge auf, welche Auflösung auf der Bildung des erwähnten Doppelsalzes beruht.

Fügt man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein Uebermaafs von Ammoniak, so erfolgt in dieser Lösung keine Veränderung durch unterschweflichtsaures Natron, man mag von demselben wenig oder viel hinzusetzen, und das Ganze bis zum Kochen erhitzen.

Durch das Verhalten der unterschweflichtsauren Salze gegen eine Silberoxydauflösung können in anderen durch sie verunreinigten Salzen auch die kleinsten Spuren derselben entdeckt werden.

Quecksilberchlorid in grofser Menge zu der Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons gesetzt, bewirkt in derselben einen weifsen Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und weder durch langes Stehen, noch durch Kochen seine weifse Farbe verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid (S. 327). Wird aber die Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons in einem Uebermaafse zu der Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd. Derselbe wird aber bald gelb, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze gekocht wird; der schwarze Niederschlag ist Schwefelquecksilber. In einem noch gröfseren Uebermaafse des unterschweflichtsauren Natrons ist der Niederschlag des unterschweflichtsauren Quecksilberoxyds auflöslich; durch Kochen aber wird aus der Auflösung schwarzes Schwefelquecksilber gefällt.

Quecksilbercyanid macht die Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons stark alkalisch, bewirkt aber auch nach langem Stehen in derselben keinen Niederschlag, mag das Cyanid oder das unterschweflichtsaure Natron im Uebermaafs vorhanden sein. Auch nach

langem Kochen setzt sich nur eine unbedeutende Menge eines schwarzen Niederschlags von Schwefelquecksilber ab. Nach Zusatz einer Säure entsteht aber ein Niederschlag wie beim Quecksilberchlorid.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons sogleich einen schwarzen Niederschlag hervor.

Kupferoxydsalze erzeugen in der Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons keine Fällung. Die Auflösung färbt sich grün und nach langem Stehen zeigt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag, aus einem Doppelsalze von unterschweflichtsaurem Natron mit unterschweflichtsaurem Kupforoxydul bestehend; aus einer Kupferchloridauflösung fällt zugleich Kupferchlorür. Wird die gemischte Auflösung gekocht, so bildet sich sehr bald ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer. Hat man aber eine sehr bedeutende Menge von unterschweflichtsaurem Natron hinzugesetzt, so wird die Lösung farblos und setzt beim Kochen nur Schwefel ab; es erzeugt sich aber kein Schwefelkupfer.

Essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd erzeugt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons einen weifsen Niederschlag von unterschweflichtsaurem Bleioxyd. Wird derselbe längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht, so verwandelt er sich in ein grau aussehendes Gemenge von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd. In einem Uebermaafs des unterschweflichtsauren Salzes ist das unterschweflichtsaure Bleioxyd auflöslich. In dieser Auflösung wird beim Kochen schwerer eine Ausscheidung von Schwefelblei bewirkt, auch wird in ihr durch eine Auflösung von schwefelsaurem Bleioxyd selbst nicht beim Erhitzen der Flüssigkeit erzeugt.

Nickeloxydsalze bringen bei gewöhnlicher Temperatur in einer Auflösung von unterschweflichtsaurem Natron keinen Niederschlag hervor. Beim Kochen scheidet sich Schwefelnickel aus.

Kobaltoxydsalze verhalten sich ähnlich.

Eisenoxydsalze geben auch beim Kochen keinen Niederschlag von Schwefeleisen, wohl aber beim Erhitzen bis 140° C. in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Zinkoxydsalze verhalten sich ähnlich.

Manganoxydulsalze geben auch beim Erhitzen bis 140° C. kein Schwefelmangan.

Chlorbaryum erzeugt einen weifsen Niederschlag von unterschweflichtsaurer Baryterde, der aber in sehr vielem Wasser, besonders in kochendem auflöslich ist, und sich dadurch von schwefelsaurer Baryterde unterscheidet. In einer Lösung von unterschweflichtsaurem Natron ist derselbe nicht löslicher als in reinem Wasser. In der Auf-

lösung des Salzes wird durch eine Lösung von schwefelsaurem Kali ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt.

Lösungen von Chlorcalcium und von Chlorstrontium bringen in der des unterschweflichtsauren Natrons keine Veränderung hervor. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium wird durch unterschweflichtsaures Natron entfärbt, indem sich tetrathionsaures Natron und Jodnatrium bilden.

Eine Indigolösung wird durch unterschweflichtsaures Natron nach Uebersättigung mit Kalihydrat nicht entfärbt.

Werden die unterschweflichtsauren Salze beim Ausschlufs der Luft geglüht, so werden sie zersetzt. Die, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Base haben, verwandeln sich in eine Mengung von schwefelsaurem Alkali und von Schwefelmetall. Die sogenannte Schwefelleber, welche man durch Schmelzen von kohlensaurem Alkali und Schwefel erhält, enthält daher neben Schwefelkalium schwefelsaures Kali, während sie unterschweflichtsaures Kali enthält, wenn Kalihydrat mit Schwefel zusammengeschmolzen wird, da dieses Zusammenschmelzen bei einer so niedrigen Temperatur geschehen kann, dafs durch dieselbe das unterschweflichtsaure Kali noch nicht zersetzt wird. Die unterschweflichtsauren Salze mit einer alkalischen Erde als Base entwickeln beim Glühen etwas Schwefelwasserstoffgas und Schwefel, und hinterlassen einen Rückstand von einem schwefelsauren Salze und von Schwefelmetall, der auch oft eine nicht unbedeutende Menge von einem schweflichtsauren Salze enthält. Die unterschweflichtsauren Salze, welche ein Metalloxyd enthalten, zersetzen sich durch Glühen gewöhnlich in Schwefelmetall, indem Schwefel und schweflichte Säure entweichen.

In schmelzendes salpetersaures Kali gebracht, entwickeln die unterschweflichtsauren Salze dunkelgelbe Dämpfe. Da die meisten unterschweflichtsauren Salze viel Krystallwasser enthalten, so entsteht dadurch ein starkes Schäumen.

Wenn ein unterschweflichtsaures Salz gemeinschaftlich mit einem Schwefelmetall vorkommt, so kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak das Schwefelmetall zersetzen, und in der vom Schwefelsilber filtrirten Lösung die unterschweflichte Säure nachweisen.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschweflichtsauren Salze gegen Reagentien ähnlich den schwefelsauren Salzen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Die unterschweflichtsauren Salze zeichnen sich also durch ihr Verhalten gegen Säuren, so wie gegen Silberoxyd- und Quecksilberauflösungen so aus, dafs sie nicht gut mit anderen Säuren verwechselt werden können.

Pentathionsäure. S^5O^5.

Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine Auflösung von schweflichter Säure, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, der milchicht in der Auflösung der Säure suspendirt bleibt und auch nach längerer Zeit sich nicht daraus absetzt.

Die Auflösung der Säure, welche sich bei gelinder Temperatur bis zu dem spec. Gewicht 1,37 und selbst bis zu 1,506 concentriren läfst, röthet das Lackmuspapier stark, schmeckt sauer und bitter zugleich, und kann, ohnd eine Veränderung zu erleiden, einige Zeit aufbewahrt werden. Durch Kochen wird sie sogleich zerlegt, es entweicht zuerst Schwefelwasserstoffgas, dann Schweflichtsäuregas, und es bleibt Schwefelsäure zurück, welche durch ausgeschiedenen Schwefel trübe ist. (Wackenroder.)

Wird die Lösung der Pentathionsäure mit Basen gesättigt, so zersetzt sich die Säure sehr bald unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Tetrathionsäure, welche Säure selbst aber weitere Zersetzungen erleidet. Durch Kalihydrat wird sie beim Kochen in unterschweflichtsaures Kali verwandelt.

Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird die Pentathionsäure nicht getrübt; eben so wenig die Auflösung ihrer Salze, namentlich die der pentathionsauren Baryterde, welche fast das einzige pentathionsaure Salz ist, das man dargestellt hat. Auch wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt ist, erfolgt keine Trübung. Verdünnte Salpetersäure trübt die Auflösung ebenfalls nicht; nach längerem Stehen erfolgt aber ein Absatz von Schwefel, und eine Baryterdeauflösung giebt in der Flüssigkeit eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Durch Erhitzen erfolgt unter Entwicklung von rothen Dämpfen diese Zersetzung sehr schnell.

Mit den meisten Basen bildet die Pentathionsäure in Wasser auflösliche Verbindungen; nur durch wenige Salzauflösungen wird die Säure oder die Auflösung des Baryterdesalzes getrübt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sogleich einen gelben Niederschlag, der von selbst nach einiger Zeit braun wird. Er besteht aus Schwefelsilber und Schwefel; in der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Hat man zu einer grofsen Menge der Säure oder der Auflösung der pentathionsauren Baryterde nur wenig von einer salpetersauren Silberoxydauflösung hinzugefügt, so wird der Niederschlag schwarz, metallisch glänzend, und bildet Blättchen. Aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak, fällt die Pentathionsäure nach kurzer Zeit schwarzes Schwefelsilber.

Setzt man zu der Auflösung der pentathionsauren Baryterde eine

Auflösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen weifsen Niederschlag. Hat man viel von der Auflösung der Pentathionsäure oder von dem Baryterdesalze derselben zu einer geringen Menge der Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so wird der Niederschlag grauschwarz, und besteht aus Schwefelquecksilber und Schwefel. Im umgekehrten Falle hingegen, bei einem Ueberschusse der Quecksilberchloridauflösung, bleibt der Niederschlag auch nach langer Zeit weifs, und besteht aus Schwefel und einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber. In beiden Fällen aber giebt die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit durch Hinzufügung von Chlorbaryumauflösung eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid, im Uebermaafs hinzugefügt, erzeugt in der Auflösnug der pentathionsauren Baryterde zuerst einen weifsen Niederschlag, der aber durch längeres Stehen ganz schwarz wird. Bei einem Uebermaafs der pentathionsauren Baryterde bleibt der geringe Niederschlag auch nach längerer Zeit weifs, beim Erhitzen aber entsteht dann ein schwarzer Niederschlag. Er besteht in beiden Fällen aus Schwefelquecksilber, gemengt mit schwefelsaurer Baryterde.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in geringer Menge einen gelben Niederschlag, der auch bei längerem Stehen gelb bleibt. Ist aber ein Uebermaafs desselben hinzugefügt worden, so wird bei längerem Stehen der gelbe Niederschlag weifs.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in der Auflösung der pentathionsauren Baryterde nur eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde hervor. Beim Kochen aber erzeugt sich nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd giebt eine weifse Fällung.

Zinnchlorür erzeugt anfangs keine Veränderung; nach einiger Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von Jod wird nicht entfärbt, wenn die Lösung sauer ist.

Eine Indigolösung wird durch die Pentathionsäure nach Uebersättigung mit Kalihydrat entfärbt.

Tetrathionsäure. S^4O^5.

Sie wird durch Einwirkung von Jod auf unterschweflichtsaure Salze hervorgebracht, wobei neben einem Jodmetall ein tetrathionsaures Salz entsteht. Die freie Säure ist farblos und geruchlos, stark sauer und von gröfserer Beständigkeit als die Pentathionsäure. Durch längeres Aufbewahren aber wird sie endlich unter Absatz von Schwefel zum Theil in Trithionsäure verwandelt. Die concentrirte Säure zerfällt beim Kochen in schweflichte Säure, welche entweicht, während

Schwefelsäure zurückbleibt und Schwefel sich ausscheidet. Salpetersäure zersetzt die verdünnte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch nicht nach langem Stehen; erhitzt man sie aber damit, so scheidet sich unter plötzlicher Entwicklung von rothen Dämpfen Schwefel ab. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure zersetzen die verdünnte Auflösung auch nicht beim Kochen. Die Tetrathionsäure bildet mit den meisten Basen Verbindungen, welche in Wasser löslich sind. Wird die Säure mit einer Base gesättigt, so zersetzt sie sich in der Auflösung weit schneller, als die freie Säure, und das um so mehr, je stärker die Base ist. Es scheidet sich Schwefel aus und es bildet sich Trithionsäure, welche Säure aber selbst sehr bald weiter zersetzt wird. Durch Kalihydrat zerlegt sich die Tetrathionsäure beim Kochen in schweflichtsaures und in unterschweflichtsaures Kali.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt mit der Tetrathionsäure und den Auflösungen der Salze derselben einen Niederschlag von gelber Farbe, welcher nach einiger Zeit von selbst braun wird; durch Kochen wird er sogleich schwarzbraun. Er besteht aus Schwefelsilber und Schwefel; in der abfiltrirten Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak entsteht durch Tetrathionsäure kein Niederschlag.

Quecksilberchlorid im Uebermaafs zur Tetrathionsäure hinzugefügt, giebt eine gelbliche Fällung, welche aber von selbst nach einiger Zeit weifs wird und sich beim Kochen nicht verändert. Sie besteht aus Schwefel und einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid. Bei einem Uebermaafs von Tetrathionsäure entsteht ein weifser Niederschlag, der gelblich und durch Kochen schwarzgrau wird, und aus Schwefelquecksilber und Schwefel besteht. In beiden Fällen enthalten die Flüssigkeiten Schwefelsäure.

Quecksilbercyanid, im Ueberschufs hinzugefügt, erzeugt einen weifsen Niederschlag, der von selbst nach längerer Zeit schwarz wird. Bei einem Ueberschufs der Tetrathionsäure setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach eine schmutzig gelbe Fällung ab, die aber beim Kochen ebenfalls schwarz wird, und aus Schwefelquecksilber, gemengt mit Schwefel, besteht. In beiden Fällen ist in der Flüssigkeit freie Schwefelsäure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul im Uebermaafs hinzugefügt, bringt eine gelbe Fällung hervor, welche nach einiger Zeit weifs wird und sich auch beim Kochen nicht verändert. Ist die Tetrathionsäure im Uebermaafs, so ist der Niederschlag dunkler gelb, und wird bei längerem Stehen schwarz.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur in der Auflösung der Tetrathionsäure keine Fällung. Beim Kochen entsteht aber nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag, und

zwar leichter, wenn die Säure vorher durch Kali gesättigt worden ist.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem grofsen Uebermaafs der Bleioxydauflösung ganz auflöslich ist.

Zinnchlorür bewirkt anfangs keine Veränderung. Nach einiger Zeit entsteht ein brauner Niederschlag, der mit der Zeit gelb wird.

Trithionsäure. S^3O^5.

Das Kalisalz dieser Säure, welche von grofser Unbeständigkeit ist, wird erzeugt, wenn eine gesättigte Auflösung von saurem schweflichtsaurem Kali mit gepulvertem Schwefel an einem heifsen Orte, dessen Temperatur aber nicht bis zum Kochpunkt des Wassers steigen, und selbst kaum 80° C. erreichen darf, behandelt wird. Man erhält es auch, wenn man schweflichte Säure in eine concentrirte Auflösung von unterschweflichtsaurem Kali oder von Schwefelkalium leitet; in letzterem Falle entsteht zuerst unterschweflichtsaures Kali. Die durch Ueberchlorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure vom Kali getrennte Säure kann auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht concentrirt werden, ohne dafs sich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure schweflichte Säure entwickelt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung langsam von Statten, schnell aber in der Wärme, besonders beim Kochen.

Auch die Auflösung des Kalisalzes erleidet durch die Wärme eine ähnliche Zersetzung, weshalb die Bereitung desselben oft nicht gelingt. Kocht man die Auflösung, so fängt sie bald an durch ausgeschiedenen Schwefel sich zu trüben; der Geruch nach schweflichter Säure kann aber erst deutlich nach dem Erkalten der Flüssigkeit wahrgenommen werden.

Kocht man die Trithionsäure oder das Kalisalz derselben mit Kalihydrat, so wird schweflichtsaures und unterschweflichtsaures Kali gebildet. Aber die Trithionsäure zersetzt sich schwieriger durch Kalihydrat als die Pentathionsäure und die Tetrathionsäure.

Durch Zusetzen einer starken Säure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, wird aus der Auflösung des Kalisalzes keine schweflichte Säure entwickelt, und kein Schwefel abgeschieden. Dies geschieht nur beim Kochen, aber die Zersetzung erfolgt nicht früher, als auch ohne Zusatz der Säure.

Die Salze der Trithionsäure scheinen fast alle auflöslich in Wasser zu sein; da sie jedoch sehr häufig mit schwefelsauren Salzen verunreinigt sind, und sich zum Theil in diese verwandelt haben, so erhält man durch mehrere Reagentien Niederschläge, welche von der Gegenwart der Schwefelsäure herrühren.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Auflösung des trithionsauren Kali's einen weifsen Niederschlag hervor, der indessen bald gelb, darauf braungelb und endlich nach längerem Stehen schwarz wird. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak entsteht durch trithionsaures Kali kein Niederschlag.

Quecksilberchlorid in geringer Menge zu einer Auflösung des trithionsauren Kali's gesetzt, giebt einen weifsen Niederschlag, der aber durch längeres Stehen schwarz wird. Hat man aber einen Ueberschufs von Quecksilberchloridauflösung hinzugefügt, so bleibt der Niederschlag auch nach langem Stehen weifs.

Quecksilbercyanid erzeugt anfangs keinen Niederschlag in der Auflösung des trithionsauren Kali's. Nach einiger Zeit setzt sich aber ein gelber Niederschlag ab, der mit einem schwarzen gemengt ist. Durch Kochen wird derselbe rein schwarz, und behält auch diese Farbe nach dem Erkalten.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt, in grofser Menge zu einer Auflösung des trithionsauren Kali's hinzugefügt, einen schwarzen Niederschlag hervor, der aber durch längeres Stehen vollkommen weifs wird, und sich beim Kochen nicht verändert. Hat man aber nur eine geringe Menge der Quecksilberoxydulauflösung angewandt, so erhält man einen Niederschlag, der gleich anfangs noch schwärzer ist, als der durch ein Uebermaafs derselben Auflösung erzeugte, und auch seine schwarze Farbe durch längeres Stehen und durch Kochen nicht verliert.

Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur zuerst keine Veränderung, nach langer Zeit erfolgt eine geringe schwarze Fällung; durch Kochen wird aber sogleich ein schwarzer Niederschlag erzeugt.

Essigsaures Bleioxyd giebt in der Auflösung des trithionsauren Kali's einen weifsen Niederschlag, aber wohl nur, weil dieselbe immer schwefelsaures Kali enthält.

Zinnchlorür bringt anfangs keine Veränderung hervor, später aber erzeugt sich ein brauner Niederschlag.

Die Pentathionsäure, die Tetrathionsäure und die Trithionsäure haben in den Auflösungen ihrer Salze viele Aehnlichkeit mit der unterschweflichten Säure. Die letztere unterscheidet sich vorzüglich dadurch, dafs sie sich sofort unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, wenn sie in einer Auflösung ihrer Salze in Wasser durch eine stärkere Säure frei gemacht wird. Durch das Verhalten gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak und gegen salpetersaures Quecksilberoxydul lassen sich die drei ersten Säuren noch am besten unterscheiden, oft kann jedoch nur die quantitative Analyse mit Sicherheit entscheidende Resultate geben.

Schweflichte Säure (monothionichte Säure) SO^2.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die schweflichte Säure ein farbloses, nicht brennbares Gas, von einem eigenthümlichen erstickenden Geruch, durch welchen es in den kleinsten Mengen leicht erkannt werden kann. Es ist dieser Geruch der des brennenden Schwefels, der beim Verbrennen schweflichte Säure bildet.

Durch Kälte und auch durch Druck kann das schweflichtsaure Gas sehr leicht zu einer tropfbaren, farblosen dünnen Flüssigkeit, und selbst zu einer festen krystallinischen Masse condensirt werden.

Die schweflichte Säure ist in Wasser, und in gröfserer Menge in Alkohol auflöslich. Die Auflösungen haben den erstickenden eigenthümlichen Geruch der gasförmigen Säure, und einen eigenthümlichen sauren Geschmack; sie röthen das Lackmuspapier, aber bleichen das Fernambuckpapier.

In wasserfreiem Zustande nimmt die schweflichte Säure nicht Sauerstoff auf, und verwandelt sich nicht in Schwefelsäure, wohl aber bei Gegenwart von Wasser. Die wässerige Auflösung der schweflichten Säure enthält daher Schwefelsäure, wenn sie nicht bei völligem Ausschlufs der Luft aufbewahrt worden ist.

Die Auflösung der schweflichten Säure verliert ihren eigenthümlichen Geruch, wenn sie längere Zeit gekocht worden ist, weil die Säure sich verflüchtigt. Die Auflösung enthält dann aber Schwefelsäure, wenn beim Kochen der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten worden ist.

Beim längeren Erhitzen der verdünnten Auflösung der schweflichten Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu 180° zerfällt die schweflichte Säure in Schwefelsäure und Schwefel. War die Auflösung concentrirt, so bildet sich auch Schwefelwasserstoff (Geitner).

Die wässerige Auflösung der schweflichten Säure löst mehrere Metalle auf; aber unter Wasserstoffgasentwicklung fast nur die alkalischen. Andere Metalle, wie Zink, Zinn und Eisen, bilden ohne Entwicklung von Wasserstoffgas schwefelsaure, unterschweflichtsaure und schweflichtsaure Oxyde, oder schweflichtsaure Salze und Schwefelmetalle. Beim Auflösen von Zink enthält die Lösung, so lange noch schweflichte Säure vorhanden ist, auch Pentathionsäure. — Setzt man die geringste Menge von schweflichter Säure zu Chlorwasserstoffsäure, und löst in derselben metallisches Zink auf, so entwickelt sich neben dem Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas. Wenn man das entweichende Gas durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in einem Ueberschufs von Kalihydrat leitet, so können die kleinsten Mengen des Schwefelwasserstoffgases durch Erzeugung von kleinen Mengen von Schwefelblei erkannt werden. Auf keine andere Weise kön-

nen so kleine Mengen von schweflichter Säure, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, wahrgenommen werden, wie auf diese. Den Versuch macht man in einem kleinen Reagensglase, das man verkorkt, und durch dessen Kork man eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre bringt (Fordos und Gélis).

Die schweflichte Säure bildet mit den Basen Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser auflöslich sind. Die übrigen Salze sind unlöslich oder sehr schwerlöslich, doch lösen sie sich oft in überschüssiger schweflichter Säure auf. Die Auflösungen sehr schwacher Basen in schweflichter Säure werden durch Kochen gefällt.

Die Auflösungen der neutralen auflöslichen schweflichtsauren Salze riechen nicht nach schweflichter Säure, besitzen aber den eigenthümlichen Geschmack der Säure selbst bei überschüssiger Base. Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ist der Geruch der schweflichten Säure sofort zu erkennen. — Ist die Auflösung des schweflichtsauren Salzes sehr concentrirt, so entwickelt sich das schweflichtsaure Gas beim Zusatz der Säure unter Brausen. — Setzt man zu der concentrirten Auflösung eines schweflichtsauren Salzes Salpetersäure, so entwickelt sich schweflichte Säure; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich Schwefelsäure.

Freie schweflichte Säure in ihrer Auflösung in Wasser giebt mit Ammoniak ähnliche Nebel wie Chlorwasserstoffsäure, nur nicht so dichte.

In Auflösungen erkennt man ferner die schweflichte Säure durch Schwefelwasserstoffwasser, wodurch ein milchicht-weifser Niederschlag von Schwefel erzeugt wird, während sich Pentathionsäure bildet. Ist in der Auflösung ein schweflichtsaures Salz vorhanden, so entsteht erst dann eine milchichte Trübung, wenn man nach oder vor dem Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Aus einer Auflösung der selenichten Säure wird durch schweflichte Säure das Selen als rothes Pulver reducirt.

Setzt man zu der Auflösung des grünen mangansauren oder des rothen übermangansauren Kali's eine wässerige Auflösung von schweflichter Säure, so werden dieselben sogleich entfärbt. Auch die Auflösungen der neutralen schweflichtsauren Salze zerstören die Farbe der mangansauren Salze sogleich, und scheiden niedrige Oxydationsstufen des Mangans daraus ab.

In den Auflösungen der chromsauren Alkalien wird durch schweflichte Säure die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt (S. 543).

Werden die Auflösungen der schweflichten Säure oder der schwef-

lichtsauren Salze mit den Auflösungen einiger metallischer Salze vermischt, in denen das Metall mit nicht starker Verwandtschaft mit Sauerstoff verbunden ist, so werden die Oxyde dadurch reducirt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch die Auflösung der schweflichten Säure ein weifser Niederschlag von schweflichtsaurem Silberoxyd erzeugt, der sich in einem Uebermaafs der schweflichten Säure nicht löst. Das Silberoxyd wird durch die schweflichte Säure vollständig gefällt. Das schweflichtsaure Silberoxyd ist in Ammoniak vollständig auflöslich; aus der Lösung wird durch längeres Kochen das Silber metallisch gefällt; die vom metallischen Silber getrennte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Silberoxyd. — Zersetzt man die Auflösung des Silbersalzes mit einer Auflösung von einem schweflichtsauren Alkali, so erhält man ebenfalls eine weifse Fällung von schweflichtsaurem Silberoxyd, die aber im Uebermaafs des schweflichtsauren Alkali's vollständig auflöslich ist. Durch Kochen wird aus dieser Auflösung das Silber metallisch abgeschieden; es setzt sich theils als weifses Pulver ab, theils bekleidet es die Wände des Gefäfses.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch eine Auflösung von schweflichter Säure das Gold reducirt. Ist die Auflösung des Goldchlorids sehr verdünnt, so wird sie durch schweflichte Säure sogleich entfärbt, und erst nach einiger Zeit setzt sich das Gold metallisch ab. Durch Erhitzen erfolgt die Ausscheidung des Goldes sogleich. Das abgeschiedene Gold ist von brauner Farbe. Durch eine Auflösung von schweflichtsauren Alkalien wird in der Goldchloridauflösung keine Reduction des Goldes bewirkt, selbst nicht nach langem Kochen. Es erfolgt dadurch nur eine Entfärbung der Goldauflösung; durch Uebersättigung der Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure wird aber das Gold metallisch gefällt.

Quecksilberchlorid wird durch eine Auflösung der schweflichten Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; nur nach sehr langer Zeit bildet sich ein geringer Niederschlag von Quecksilberchlorür. Durch Kochen entsteht aber ein starker weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der durch mehr schweflichte Säure nicht zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Fein zertheiltes Quecksilberoxyd wird durch die Auflösung der schweflichten Säure sehr bald in ein weifses Pulver von schweflichtsaurem Quecksilberoxydul verwandelt, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure und etwas Quecksilberoxydul sich finden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der schweflichten Säure und der schweflichtsauren Alkalien sogleich einen tief schwarzen Niederschlag hervor.

Das Verhalten der schweflichten Säure zu einer Kupferoxydlösung ist schon früher S. 304 ausführlich erörtert worden.

Schweflichtsaure Alkalien, selbst auch die wässerige Lösung von schweflichter Säure, bringen in der Lösung von Zinnchlorür einen weifsen Niederschlag hervor, der nach einiger Zeit, schneller aber beim Kochen braun und gelb wird und Schwefelzinn enthält. — Die Gegenwart sehr kleiner Mengen von schweflichter Säure und von schweflichtsauren Salzen kann leicht dadurch entdeckt werden, dafs man zu der Auflösung derselben eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure, oder reine Chlorwasserstoffsäure und sodann reine Krystalle von Zinnchlorür setzt. Nach einer gewissen Zeit wird entweder die Flüssigkeit gelb und endlich braun, und setzt dann nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefelzinn besteht, ab, — oder der braune Niederschlag umgiebt die angewandten ganzen Krystalle von Zinnchlorür. Bei sehr kleinen Mengen der schweflichten Säure ist der Niederschlag nur gelb. Erhitzen befördert die Erzeugung des Niederschlags. Eine ähnliche Erscheinung ereignet sich oft, wenn man reine Krystalle von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure auflöst, aber immer nur dann, wenn letztere Säure mit Spuren von schweflichter Säure verunreinigt war, welche auf diese Weise entdeckt werden können. — Erhitzt man die Flüssigkeit, in der Spuren von schweflichter Säure enthalten sind, mit etwas Zinnchlorür, und setzt dann einige Tropfen einer schwefelsauren Kupferoxydauflösung hinzu, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Auf diese Weise können noch geringere Spuren von schweflichter Säure gefunden werden, als durch Zinnchlorür allein (Heintz).

In Auflösungen von Chlorblei, von essigsaurem und von salpetersaurem Bleioxyd bringt die Auflösung der schweflichten Säure einen starken Niederschlag von schweflichtsaurem Bleioxyd hervor, der in einem Ueberschufs der schweflichten Säure nicht auflöslich ist. — In verdünnter Salpetersänre ist der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich, kocht man aber das Ganze, so bildet sich unter Zersetzung der Salpetersäure unlösliches schwefelsaures Bleioxyd. Fein zertheiltes Bleisuperoxyd wird nach längerem Behandeln mit einer Auflösung von schweflichter Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Wird eine Lösung von schweflichter Säure zu einer Lösung von Eisenchlorid gesetzt, so wird dieselbe sogleich blutroth durch schweflichtsaures Eisenoxyd gefärbt. Die Farbe hält sich indessen nicht lange, sie wird gelb, und endlich wird die Lösung farblos; das Eisenoxyd ist dann zu Eisenoxydul reducirt worden. Beim Erhitzen geschieht dies schneller. In Lösungen von schweflichtsauren Alkalien erhält man durch Eisenchlorid einen starken gelben Niederschlag, der beim Kochen sich löst; die Lösung enthält Eisenoxydul.

Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag mit einer Lösung von

schweflichter Säure. Sättigt man indessen das Ganze genau mit Ammoniak, so entsteht ein starker Niederschlag von schweflichtsaurer Kalkerde. Derselbe senkt sich langsam; wird indessen das Ganze gekocht, so wird der Niederschlag schwer und senkt sich schnell. In einer Lösung von schweflichter Säure ist dieser Niederschlag leicht auflöslich und wird aus dieser Lösung beim Kochen nicht gefällt.

Chlorstrontium bringt unter denselben Umständen einen Niederschlag von schweflichtsaurer Strontianerde hervor. Derselbe ist auch in einer Auflösung von schweflichter Säure, jedoch etwas schwerer löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Kochen fast vollständig gefällt.

Chlorbaryum erzeugt ebenfalls einen Niederschlag in einer Lösung der schweflichten Säure; nur wenn dieselbe Schwefelsäure enthält, wird schwefelsaure Baryterde ausgeschieden. Durch Sättigung mit Ammoniak wird aber schweflichtsaure Baryterde gefällt. Dieselbe ist aber nicht in einer Lösung von schweflichter Säure auflöslich; es werden davon nur geringe Spuren gelöst, die durch Kochen gefällt werden können.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt keinen Niederschlag mit einer Lösung von schweflichter Säure, auch nicht durch Sättigung mit Ammoniak, so wie auch nicht beim Kochen.

Eine verdünnte Auflösung von Nitroprussidnatrium wird durch die Lösung eines neutralen schweflichtsauren Salzes schwach rosenroth gefärbt. Vermischt man diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von viel schwefelsaurem Zinkoxyd, der etwas Kaliumeisencyanür zugesetzt ist, so wird der weifse Niederschlag deutlich roth gefärbt. Unterschweflichtsaure Salze statt der schweflichtsauren angewendet färben den weifsen Niederschlag nicht (Boedeker).

In fester Form erkennt man die schweflichtsauren Salze durch den Geruch von schweflichter Säure, den sie beim Uebergiefsen mit einer Säure entwickeln, ohne dafs sie dabei erhitzt zu werden brauchen.

Beim Ausschlufs der Luft geglüht, verhalten sich die schweflichtsauren Salze verschieden. Die, welche ein Alkali und eine alkalische Erde zur Base haben, geben durch Glühen ein Gemenge von einem schwefelsauren Salze und von Schwefelmetall, ohne schweflichte Säure zu entwickeln. Die schweflichtsaure Magnesia verliert beim Erhitzen zuerst Wasser und schweflichte Säure, beim Glühen auch noch Schwefel und hinterläfst als Rückstand Magnesia und schwefelsaure Magnesia. Das schweflichtsaure Zinkoxyd verliert beim Erhitzen ebenfalls Wasser und schweflichte Säure, aber keinen Schwefel, und hinterläfst einen Rückstand von schwefelsaurem Zinkoxyd, von Zinkoxyd und etwas Schwefelzink. Das schweflichtsaure Cadmiumoxyd und das schwefelsaure Nickeloxyd verhalten sich auf gleiche Weise. Das schweflichtsaure

Manganoxydul verliert durch Erhitzen Wasser und schweflichte Säure, und hinterläfst nach dem Glühen einen grünlich braunen Rückstand von Schwefelmangan, Manganoxyd, und schwefelsaurem Manganoxydul. Das Doppelsalz von schweflichtsaurem Kupferoxyd mit schweflichtsaurem Kupferoxydul giebt erst bei höherer Temperatur Wasser und schweflichte Säure, und hinterläfst nach dem Glühen Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd.

Wirft man ein schweflichtsaures Salz auf schmelzendes salpetersaures Kali, so entwickeln sich pomeranzengelbe Dämpfe, und das Salz wird in ein schwefelsaures Salz verwandelt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die schweflichtsauren Salze wie die schwefelsauren Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die schweflichtsauren Salze erkennt man also leicht an dem charakteristischen Geruch von schweflichter Säure, den sie bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder besser mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln, ohne dafs sich Schwefel dabei ausscheidet. Auch durch das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd läfst sich die schweflichte Säure von der unterschweflichten Säure und der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure unterscheiden.

Unterschwefelsäure (Dithionsäure). S^2O^5.

In Wasser aufgelöst ist die Unterschwefelsäure geruchlos und wirkt stark sauer. Durch starkes Abdampfen wird sie auf die Weise zersetzt, dafs sich schweflichtsaures Gas entwickelt und Schwefelsäure zurückbleibt. Sie bildet mit allen Basen auflösliche Salze, weshalb in ihrer Auflösung in Wasser, so wie in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze, keine Niederschläge durch Auflösungen von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxydsalzen hervorgebracht werden. Entsteht dadurch dennoch eine Fällung, so war zugleich Schwefelsäure vorhanden.

In ihren wässerigen Auflösungen verhält sich diese Säure zu den meisten Reagentien wie die Auflösungen ihrer Salze. In diesen kann man sie auf verschiedene Weise sehr leicht entdecken.

Setzt man zu einer Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Kocht man aber die Auflösung damit, so geschieht eine Zersetzung; es entwickelt sich deutlich ein Geruch nach schweflichter Säure, und in der Flüssigkeit befindet sich dann Schwefelsäure, die durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht erkannt werden kann. Es scheidet sich hierbei keine Spur von Schwefel ab. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure statt Chlorwasserstoffsäure scheint sich die Unterschwefelsäure weit langsamer beim Kochen in

Schwefelsäure und in schweflichte Säure zu zersetzen. — Wenn die Unterschwefelsäure in der Auflösung mit Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd, oder auch mit Kalkerde verbunden war, so wird durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher, oder schwerlöslicher Niederschlag von Schwefelsäure und den genannten Basen abgesondert. Hat man auf diese Weise unterschwefelsaure Baryterde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so enthält die von der entstandenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit keine Schwefelsäure, wenn der Zutritt der Luft vollständig abgehalten wird.

Auch durch Substanzen, welche oxydirend wirken, wie Uebermangansäure, Chromsäure, Chlorgas, Goldchlorid und Salpetersäure wird die Unterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht verändert. Beim Kochen aber mit diesen Substanzen verhält sich die Unterschwefelsäure, als wenn sie in Schwefelsäure und schweflichte Säure zerfiele.

Schwefelwasserstoffwasser wird ebenfalls erst nach dem Kochen der Unterschwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Schwefel abscheidet.

In fester Form können die unterschwefelsauren Salze dadurch leicht erkannt werden, dafs schon eine geringe Menge davon, in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre über einer kleinen Lampe erhitzt, einen starken Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. In der Röhre bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, wenn man lange genug erhitzt hat. Die unterschwefelsauren Salze werden durch Erhitzen nicht geschwärzt.

Bringt man ein unterschwefelsaures Salz in schmelzendes salpetersaures Kali, so werden aus letzterem pomeranzengelbe Dämpfe entwickelt und das unterschwefelsaure Salz in ein schwefelsaures verwandelt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschwefelsauren Salze wie die schwefelsauren Salze.

Man erkennt also die unterschwefelsauren Salze in ihren Auflösungen daran, das sie beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in schwefelsaure Salze und in schweflichte Säure zerlegt werden; in fester Form sind sie leicht durch ihr Verhalten beim Erhitzen zu erkennen.

Schwefelsäure. SO^3.

In reinem und wasserfreiem Zustande ist die Schwefelsäure eine krystallinische, asbestartige, zähe Masse, die sehr stark an der Luft raucht. In Wasser gebracht, löst sie sich in demselben unter heftiger Erwärmung auf; sie zischt, wenn man sie in kleinen Mengen auf Wasser wirft. Mit Schwefel verbindet sie sich in mehreren Verhält-

nissen zu braunen, grünen und schön blauen Verbindungen. Erstere enthalten mehr Schwefel als die letzteren; in der Hitze und auch schon bei längerer Aufbewahrung entwickeln dieselben schwefelichte Säure und zerfallen durch Wasser, unter Erhitzung, in Schwefel, in schweflichte Säure und in Schwefelsäure.

Die wasserhaltige Schwefelsäure ist entweder rauchend (Nordhäuser oder sächsisches Vitriolöl); sie setzt dann leicht bei etwas niedriger Temperatur Krystalle ab ($HO + 2SO^3$), liefert bei gelinder Temperatur in einer Retorte erhitzt wasserfreie Schwefelsäure, welche leicht zu fester Säure verdichtet werden kann. In der Retorte bleibt nach längerer Erhitzung englische Schwefelsäure ($HO + SO^3$) zurück. Oder sie ist, wie sie am häufigsten vorkommt, nicht rauchend (englisches Vitriolöl), und von ölartiger Consistenz. Sowohl die rauchende, als auch die nicht rauchende Schwefesäure sind im reinen Zustande farblos, doch haben oft beide, besonders erstere, eine bräunliche Farbe, die durch eine höchst geringe Menge organischer Stoffe entsteht. Die englische Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im mindesten flüchtig, und ein mit Ammoniak benetzter Glasstab über ihrer Oberfläche gehalten, erzeugt deshalb keine Nebel; sie kocht erst bei 326°, und condensirt sich unverändert; sie wirkt stark zerstörend auf organische Substanzen, und zieht Wasser aus der Luft an. Wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, entsteht eine starke Erwärmung.

Die concentrirte Schwefelsäure wird von den meisten Metallen, Gold, Platin und wenige andere ausgenommen, bei erhöhter Temperatur zersetzt; sie wird zum Theil zu schweflichter Säure reducirt, während sich schwefelsaures Metalloxyd und in einigen Fällen auch etwas Schwefelmetall bildet. Mit metallischem Eisen erhitzt, giebt sie unter Entwicklung von schweflichter Säure schwefelsaures Eisenoxyd. Mit Kohle erhitzt verwandelt sich die concentrirte Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung von Kohlensäure in schweflichte Säure. Auch mit Schwefel erhitzt bildet sie schweflichte Säure. Schwefelwasserstoffgas durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, bewirkt unter Bildung von schweflichter Säure einen Absatz von Schwefel, während durch eine verdünnte Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt wird. Phosphorwasserstoffgas wird von concentrirter Schwefelsäure anfangs absorbirt, ohne eine Zerzetzung zu bewirken; die Auflösung, mit Wasser in Berührung gebracht, läfst das Phosphorwasserstoffgas entweichen. Wird die Auflösung auch vollständig gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt, so verändert sie sich schon nach 24 Sunden; sie wird undurchsichtig durch sich absetzenden Schwefel, und es bildet sich schweflichte Säure und Phosphorsäure.

Wirken die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure beim Rothglühen auf metallisches Eisen und Zink, so entstehen Mengungen von

Eisenoxyduloxyd und Schwefeleisen, so wie von Zinkoxyd und Schwefelzink.

Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure greift die Metalle nicht an, welche das Wasser nicht zersetzen können; diejenigen aber, welche das Wasser leicht zersetzen können, wie Eisen, Zink u. s. w. werden unter Wasserstoffgasentwicklung von der verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, und bilden schwefelsaure Metalloxyde. Andere Metalle, wie Kobalt und Nickel, werden erst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure Salze, von denen die sauren und neutralen in Wasser auflöslich sind, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Stontianerde, dem Bleioxyd, der Kalkerde, dem Quecksilberoxydul und dem Silberoxyd, welche in Wasser theils unlöslich, theils schwerlöslich sind; auch durch Zusatz von verdünnten Säuren werden sie nicht, oder nur wenig löslicher. Die basisch schwefelsauren Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren lösen sie sich auf. Die neutralen schwefelsauren Salze sind in starkem Alkohol fast unauflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd, Chromoxyd und einigen wenigen anderen schwachen Basen. Wird eine Lösung, die schwefelsaure Alkalien und freie Schwefelsäure enthält, mit Alkohol versetzt, so enthält der Niederschlag auch eine geringe Menge von sauren schwefelsauren Alkalien, welche sich durch Auswaschen mit Alkohol nicht ganz zersetzen läfst.

Die Gegenwart der Schwefelsäure sowohl der freien als der an Basen gebundenen erkennt man sehr leicht dadurch, dafs sie, selbst in sehr verdünnten Auflösungen, beim Zusatz einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbaryum am besten eignet, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde bildet, welcher durch hinzugesetzte freie Säure, wozu man in den meisten Fällen am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, nicht aufgelöst wird. Wenn man die Auflösung eines zu untersuchenden Salzes mit viel Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verzetzt hat, so ist noch zu bemerken, dafs dann beim Zusatz einer concentrirten Auflösung von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde ein weifser Niederschlag von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde entstehen kann, weil diese Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher als in Wasser sind. Setzt man indessen Wasser hinzu, so löst sich dieser Niederschlag vollständig auf. Wird eine saure Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes getrübt, so enthält sie zwar Schwefelsäure, aber in aufserordentlich geringer Menge.

Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in Auflösungen von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen einen

weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von ähnlichen weifsen Niederschlägen, die Bleioxyd enthalten, dadurch unterscheidet, dafs er sich in verdünnter Salpetersäure nicht auflöst. Sehr kleine Mengen von aufgelösten schwefelsauren Salzen werden indessen durch Auflösungen von Bleioxydsalzen lange nicht so gut entdeckt, wie durch Auflösungen von Baryterdesalzen.

Zur Unterscheidung der freien Schwefelsäure von der mit starken Basen verbundenen in einer Auflösung, im Fall das Lackmuspapier von dieser geröthet wird, ist weiter unten bei dem Verhalten der Schwefelsäure zu organischen Substanzen eine Methode angegeben. Wird das blaue Lackmuspapier nicht geröthet, so ist die Schwefelsäure an starke Basen gebunden, geröthet kann dasselbe aber auch werden durch die Lösungen vieler neutraler Salze der Schwefelsäure, auch wenn dieselbe mit Basen von ziemlicher Stärke verbunden ist.

Die Auflösungen von Schwefelsäure und von schwefelsauren Salzen in Wasser, wenn man zu letzteren auch eine freie Säure hinzugefügt hat, werden durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, wenn nicht die Säure mit einer Base verbunden ist, die dadurch gefällt werden kann.

In den in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salzen findet man, wenn sie basisch schwefelsaure Salze sind, die Gegenwart der Schwefelsäure auf die Weise, dafs man sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auflöst und zu der mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, wodurch dann unlösliche schwefelsaure Baryterde ausgeschieden wird.

Um aber in den schwefelsauren Salzen, die in Wasser und in Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie in der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem schwefelsauren Bleioxyd, die Gegenwart der Schwefelsäure zu finden, mufs man diese mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali kochen. Man läfst die Flüssigkeit vom Ungelösten durch Absetzen sich klären, giefst sie ab, ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Kali, kocht wieder und filtrirt beide Flüssigkeiten. Darauf übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorbaryum, wodurch dann ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn in der unlöslichen Verbindung Schwefelsäure enthalten war.

Durch Rothglühen werden die neutralen schwefelsauren Salze, wenn die Base derselben ein Alkali, oder Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist, nicht zersetzt. Durch langes heftiges Glühen kann indessen aus der schwefelsauren Kalkerde ein Theil der Schwefelsäure ausgetrieben werden. Dies ist in einem noch höheren Grade bei der schwefelsauren Magnesia der Fall. Die schwefelsauren

Salze, welche Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd zur Base haben, werden erst durch eine sehr starke Hitze zersetzt, und die Zersetzung geschieht bei mehreren dieser Salze, wenigstens bei gröfseren Mengen, oft nur unvollständig; die Schwefelsäure wird aus ihnen erst bei einer so hohen Temperatur ausgetrieben, dafs sie durch dieselbe zersetzt wird und als ein Gemenge von schweflichter Säure und von Sauerstoff entweicht. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd, Wismuthoxyd und anderen schwachen Basen, und auch die mit Eisenoxydul und Zinnoxydul werden durch Erhitzen, namentlich beim Zutritt der Luft, leichter zersetzt, und hinterlassen endlich nach starkem Glühen reines Oxyd; die Schwefelsäure wird aus ihnen meistentheils bei einer so niedrigen Temperatur ausgetrieben, dafs sie nach Entfernung des Wassers unzersetzt als wasserfreie Säure entweicht. Die Verbindung der Schwefelsäure mit Silberoxyd hinterläfst nach sehr starkem Glühen reines Metall, und die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd hinterläfst keinen Rückstand.

Schwefelsaures Kali und Natron mit metallischem Eisen einem mäfsigen Rothglühen unterworfen, geben Eisenoxyd-Alkali und Schwefeleisen; mit Zink auf gleiche Weise behandelt geben sie Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Zinkoxyd. Schwefelsaure Kalkerde und Baryterde mit Eisen geglüht geben Schwefelcalcium und Schwefelbaryum mit Eisenoxydoxydul gemengt. Schwefelsaure Strontianerde wird durch Eisen auf ähnliche Weise, aber erst bei höherer Temperatur, zerlegt.

Die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, mit der Kalkerde, der Magnesia, dem Manganoxydul, dem Eisenoxydul (S. 245) und dem Silberoxyd lassen das blaue Lackmuspapier unverändert, die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Basen röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen, wenn sie kein eigentliches Metalloxyd enthalten, das in Glasflüssen eine Färbung hervorbringt, sie mögen sonst auflöslich oder unauflöslich sein, auf folgende Weise: Man setzt etwas davon zu einer klaren farblosen Perle, die man aus Soda und Kieselsäure auf Kohle geblasen hat, und erhitzt diese durch die innere Flamme. Die Farbe der Perle wird dadurch gelb oder braun, oder dunkelroth, je nachdem der Gehalt an Schwefelsäure gering oder bedeutend ist. Schwefelmetalle, so wie die Salze, welche aus den anderen Säuren des Schwefels bestehen, verhalten sich in dieser Hinsicht ebenso wie die schwefelsauren Salze.

In den meisten Fällen ist es jedoch besser, folgende Methode anzuwenden: Man schmelzt etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme zusammen, und legt die ge-

glühte Masse mit dem herausgeschnittenen Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, auf ein Silberblech; wenn man sie mit Wasser befeuchtet, so wird das Silberblech an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung ist, durch entstehendes Schwefelsilber schwarz oder dunkelgelb. (Berzelius). — Diese Methode kann auch bei schwefelsauren Salzen angewandt werden, deren Basen Glasflüsse stark färben könneu.

Da aber die Kohle manchmal sehr kleine Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten kann, so ist es bei sehr genauen Versuchen besser, die Substanz mit gleichen Theilen reiner Weinsteinsäure und etwas reinem kohlensaurem Natron zu mengen und in einem kleinen Platinlöffel in der Löthrohrflamme stark zu erhitzen bis die Kohle gröfstentheils verbrannt ist. (Die Substanz darf aber keine Verbindungen enthalten, die hierbei das Platin angreifen.) Wird hierauf ein Tropfen Wasser in den Löffel gegossen, und mit einem Silberdraht umgerührt, so färbt sich dieser braun. Auf diese Weise kann namentlich das kohlensaure Natron auf Schwefelsäure geprüft werden.

Die Schwefelmetalle und die Salze der Säuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure enthalten, verhalten sich auch bei dieser Probe wie die schwefelsauren Salze. Da nun in mehreren Verbindungen, namentlich in mehreren Mineralien, Schwefel entweder allein oder mit schwefelsauren Salzen vorkommt, so kann man den Schwefelgehalt in denselben nach folgender Methode finden: Man kocht die fein geriebene Probe mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kali's, oder man schmelzt geradezu die Probe mit Kalihydrat in einem Platinlöffel vor dem Löthrohre. Die Masse wird dann mit wenig Wasser aufgelöst und filtrirt. In das Filtrat stellt man ein blankes Silberblech; im Falle, dafs in der Verbindung ein Schwefelmetall enthalten war, zeigt sich sogleich oder nach längerer Zeit eine Schwärzung oder Bräunung. Die schwefelsauren Salze geben bei dieser Behandlung keine Reaction auf Silber (v. Kobell).

Es ist übrigens zu bemerken, dafs sich die selensauren und selenichtsauren Salze, so wie die Selenmetalle sowohl gegen eine Perle aus Soda und Kieselsäure als auch gegen Soda und Silberblech ähnlich wie die Schwefelverbindungen verhalten (S. 603).

Schwefelsaures Kali, Natron und Lithion auf Kohle in der inneren Flamme geglüht, ziehen sich in die Kohle und reduciren sich zu Schwefelmetallen, von denen das gebildete Schwefelkalium bei seiner Verflüchtigung einen weifsen Beschlag von schwefelsaurem Kali zurückläfst. Schwefelsaures Natron und Lithon geben einen weit geringeren weifsen Beschlag. Werden diese Beschläge mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet der vom schwefelsauren Kali mit

einem violetten, der vom schwefelsauren Natron mit einem röthlichgelben, und der vom schwefelsauren Lithion mit einem carminrothen Scheine (Plattner).

Enthalten die schwefelsauren Salze ein Metalloxyd als Base, so erkennt man in ihnen die Gegenwart der Schwefelsäure durch das Löthrohr meistentheils schon dadurch, dafs sie beim Glühen auf Kohle einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln. Sicherer verfährt man aber, wenn man eine kleine Menge des Salzes, um das Krystallisationswasser zu entfernen, auf Kohle glüht, dann in einem kleinen Mörser pulverisirt und mit etwas Kohlenpulver mengt; das Gemenge erhitzt man darauf in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme, wodurch eine bedeutende Menge von schweflichter Säure entwickelt wird, die man sowohl durch den Geruch, als auch daran erkennen kann, dafs ein Streifen von befeuchtetem Lackmuspapier, den man in den oberen Theil der Glasröhre bringt, von ihr geröthet wird. — Die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien und Erden, so wie auch mit Bleioxyd, entwickeln, wenn sie auf diese Weise mit Kohle behandelt werden, keinen Geruch nach schweflichter Säure, wohl aber die Salze der Schwefelsäure mit Eisenoxydul, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd u. s. w.

Das Verhalten der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze gegen eine Auflösung von Baryterde ist so ausgezeichnet, dafs dadurch die Schwefelsäure vor jeder anderen Säure, die Selensäure allein ausgenommen, leicht unterschieden werden kann. Von dieser kann sie aber wieder leicht in ihren Verbindungen schon durch das Löthrohr unterschieden werden.

Die concentrirte (englische) Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur eine grofse Menge von nicht flüchtigen und flüchtigen organischen Substanzen auf, und bildet, wenn das Erhitzen bei der Auflösung so viel als möglich vermieden worden ist, nach der Verdünnung mit Wasser, mehr oder weniger braun gefärbte Auflösungen. In diesen Auflösungen ist ein Theil der Schwefelsäure, mit einer organischen Substanz verbunden, enthalten, und bildet in Verbindung mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyd meistentheils in Wasser auflösliche, selten darin schwer- oder unauflösliche Salze, weshalb auch in den Auflösungen der Salze, welche die mit der organischen Substanz verbundene Schwefelsäure mit anderen Basen bildet, keine Fällungen durch Auflösungen von Chlorbaryum entstehen. — Hat man indessen eine organische Substanz auf die angeführte Art mit Schwefelsäure behandelt, so hat sich nie die ganze Menge derselben mit jener verbunden, sondern ein Theil der Schwefelsäure ist noch im freien Zustande; und verdünnt man das Ganze mit Wasser, so giebt immer in dieser Auflösung eine Chlorbaryumauflösung einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Um nun aber in den reinen organischen Verbindungen, und namentlich in den Salzen derselben mit Basen, die Schwefelsäure zu erkennen, erhitzt man die trockene Verbindung bis zum Glühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Sie verkohlt sich dadurch, oft mit, oft ohne Entwicklung von flüchtigen schwefelhaltigen Producten. In dem Rückstande ist dann gewöhnlich die Base mit Schwefel verbunden enthalten. Ist die Base kein Alkali, so mengt man vor dem Glühen das wasserfreie Salz mit kohlensaurem Kali oder Natron, wodurch man dann ein alkalisches Schwefelmetall erhält, welches in der Auflösung in Wasser leicht zu erkennen ist. Wird das Salz mit Kalihydrat gerade bis zu dem Punkte erhitzt, wo es anfängt sich zu verkohlen, aber so, dafs es nicht zum Glühen kommt, so erhält man theils schwefelsaures Alkali, häufig aber auch schweflichtsaures Alkali, welches beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure schweflichte Säure entwickelt, die man durch den Geruch erkennen kann.

Viele organische Substanzen werden von concentrirter Schwefelsäure geschwärzt, und in humusartige Körper von schwarzer Farbe verwandelt. Dies ist namentlich mit dem Rohrzucker der Fall, und dadurch ist man im Stande in Auflösungen freie Schwefelsäure in der geringsten Menge von den Lösungen neutraler schwefelsaurer Salze, wenn deren Basen zu den starken gehören, am unzweideutigsten zu unterscheiden. Die freie Schwefelsäure zersetzt nämlich den Rohrzucker bei noch nicht 100° C. Dampft man daher einige Tropfen einer Auflösung, welche die unbedeutendsten Mengen von freier Schwefelsäure enthält, in einem kleinem Porcellanschälchen oder auch nur auf dem Deckel eines Porcellantiegels im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, nachdem man vorher eine höchst unbedeutende Menge von Rohrzucker hinzugefügt hat, so erhält man einen dunkelschwarzen Fleck. Der Fleck ist dunkelgrün, wenn man von einer Flüssigkeit, welche in 8000 Theilen Wasser nur einen Theil Schwefelsäure enthält, einen Tropfen auf eine bezuckerte Oberfläche einer Porcellanplatte bringt, und im Wasserbade abdampft. — Auflösungen neutraler schwefelsaurer Salze, selbst solcher, deren Lösungen das Lackmuspapier röthen, wenn ihre Base nur nicht zu den schwächsten gehört, bringen diese Erscheinung nicht hervor. Man kann nach diesem Verfahren besonders den Essig auf eine Verfälschung vermittelst freier Schwefelsäure prüfen, da die Schwefelsäure der schwefelsauren Salze, welche durch das Brunnenwasser in den Essig kommen, keine Reaction hervorbringt. — Phosphorsäure und andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker auf die angegebene Weise nicht, weshalb auch bei Anwesenheit derselben die Gegenwart der freien Schwefelsäure erkannt werden kann (Runge).

LIV. Phosphor. P.

Der Phosphor kann in drei verschiedenen Modificationen erhalten werden, die man als gewöhnlichen Phosphor, als rothen amorphen und als violetten krystallinischen bezeichnen kann. Der gewöhnliche Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, biegsam, von weifslicher Farbe und durchscheinend. Unter 0° wird er spröde und krystallinisch im Bruche. Aus manchen Auflösungsmitteln kann man ihn in gröfseren Krystallen erhalten. Durch Aufbewahren unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Zutritt des Lichts wird er gelblich und überzieht sich endlich mit einer dünnen weifsen Rinde. — Der Phosphor hat ein spec. Gewicht von ungefähr 1,83 und schmilzt schon bei + 44° C. Beim Ausschlufs der Luft kann er bei höherer Temperatur, ungefähr bei 290°, verflüchtigt und überdestillirt werden; das Gas des Phosphors ist farblos.

Beim Zutritt der Luft oxydirt sich der Phosphor leicht. An der Luft raucht er und stöfst weifse Dämpfe aus, welche im Dunkeln leuchten. Der Dampf besteht aus phosphorichter Säure und Phosphorsäure. Das Leuchten der Phosphordämpfe kann nicht bemerkt werden, wenn dieselben mit heifsen Wasserdämpfen sich mengen; erst bei der Abkühlung derselben tritt es ein. Wird Phosphor mit Wasser gekocht, so werden die Wasserdämpfe beim Zutritt der Luft grünlich gefärbt. In sauerstofffreien Gasarten leuchtet der Phosphor nicht, aber wohl wenn dieselben nicht auf das Vollständigste von jeder Spur von atmosphärischer Luft befreit sind, so dafs die Gegenwart der geringsten Mengen von Sauerstoff in anderen Gasarten durch das Leuchten des Phosphors im Dunkeln entdeckt werden kann. In verdünnter Luft ist das Leuchten stärker, als in gewöhnlicher Luft, tritt aber gar nicht ein in reinem Sauerstoffgas unter gewöhlichem Druck, wie auch nicht in stark comprimirter atmosphärischer Luft. Das Leuchten des Phosphors in gewöhnlicher Luft wird verhindert durch die Gegenwart geringer Mengen von Chlorgas, Salpetersäuredämpfen, Ammoniakgas, wie auch durch die Dämpfe von Aether, Alkohol, Kreosot, Steinöl und mehreren flüchtigen Oelen, namentlich von Terpenthinöl und anderen Kohlenwasserstoffarten. Schon die Gegenwart von $\frac{1}{4}$ Proc. des schweren Kohlenwasserstoffes bewirkt das Aufhören des Leuchtens. In feuchter atmosphärischer Luft zerfliefst der Phosphor durch Oxydation zu einer Lösung von phosphorichter Säure; es bildet sich gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd, welches sich in der Lösung der phosphorichten Säure befindet, und Ozon, welches den eigenthümlichen Geruch verursacht.

Beim Zutritt der Luft entzündet sich der Phosphor sehr leicht, und schon oft bei sehr gelinder Reibung. Im Sommer, bei etwas hoher Temperatur, entzündet er sich manchmal an der Luft schon von

selbst, besonders wenn er auf rauhen Körpern, wie auf grobem Löschpapier liegt, und selbst im Winter kann er durch kleine, oft nicht vorher zu sehende Umstände entzündet werden. Er brennt mit starker heller Flamme, und stöfst dabei einen starken weifsen Rauch aus, der aus wasserfreier Phosphorsäure besteht, die aber oft phosphorichte Säure enthält, und selbst Phosphordampf, wenn die Luft nicht vollkommen frei dazutreten kann.

Den rothen amorphen Phosphor erhält man nach Hittorf am bequemsten dadurch, dafs man gewöhnlichen Phosphor in einem verschlossenen Gefäfse, aus dem man vorher die Luft entfernt hat, kurze Zeit bis auf ungefähr 300° C. erhitzt. Der Uebergang des geschmolzenen gewöhnlichen Phorphors in den festen braunrothen erfolgt dabei in kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwicklung. Der Phosphor in dieser Modification leitet die Elektricität, aber nur schwach, und hat das spec. Gewicht 2,19. Beim Erwärmen bis zu 250° C. entzündet er sich noch nicht an der Luft, bei 260° C. fängt er an zu verdampfen, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe verdichten sich zu gewöhnlichem Phosphor. Läfst man die Dämpfe des bis auf 530° erhitzten rothen Phosphors sich bei 350° condensiren, so condensirt sich rother Phosphor. Er wird von den Auflösungsmitteln, die den gewöhnlichen Phosphor lösen, entweder gar nicht oder doch schwieriger gelöst.

Wird der rothe amorphe Phosphor längere Zeit in einem verschlossenen Gefäfse der Siedehitze des Schwefels ausgesetzt, so wird er in eine violettschwarze Masse übergeführt, die ein spec. Gewicht von 2,33 besitzt, die Elektricität schwach leitet und bis 360° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu verflüchtigen. Läfst man die Dämpfe des auf 530° erhitzten rothen Phosphors sich bei 447° condensiren, so erhält man neben amorphem rothem Phosphor auch rothe Warzen, welche bei starker Vergröfserung aus feinen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erscheinen. In gröfseren Krystallen erhält man die letztere Modification des Phosphors auf die Weise, dafs man rothen Phosphor und Blei in einem verschlossenen Gefäfse bei hoher Temperatur zusammenschmelzt und langsam erkalten läfst. Das Blei ist dann mit schönen, stark metallglänzenden, an der Luft unveränderlichen Krystallen bedeckt. Diese sehen meistens schwarz aus, nur die dünnsten roth, haben das spec. Gewicht 2,34, und enthalten nur eine Spur von Blei (Hittorf).

Salpetersäure und Königswasser lösen beim Erhitzen den gewöhnlichen Phosphor leichter als Schwefel auf. Der rothe amorphe Phosphor wird durch die Salpetersäure beim Erwärmen minder stürmisch aufgelöst, als der gewöhnliche Phosphor, und der violette krystallinische wird davon kaum angegriffen. Die Säuren oxydiren den Phosphor

zu Phosphorsäure, die aber immer phosphorichte Säure enthält, welche sehr lange, ohne sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, neben den oxydirenden Säuren bestehen kann, wenn auch ein bedeutender Ueberschufs der letzteren angewandt wurde. Selbst beim Abdampfen geschieht diese Oxydation der phosphorichten Säure zu Phosphorsäure nicht eher, als bei einer Temperatur von ungefähr 200°, und bei noch stärkerem Erhitzen oxydirt sich die etwa noch darin enthaltene phosphorichte Säure zu Phosphorsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. Hierbei scheidet sich bisweilen, wenn der Phosphor Arsenik enthält, ein schwarzes Pulver aus. In Chlorwasserstoffsäure ist der Phosphor unlöslich; eben so auch in nicht oxydirenden Sauerstoffsäuren. Leitet man Chlorgas über gewöhnlichen Phosphor, so fängt er an zu schmelzen und zu brennen, und verwandelt sich entweder beim Uebermaafs von Chlor in festes Phosphorsuperchlorid, oder beim Uebermaafs von Phosphor in flüssiges Phosphorchlorid. Der amorphe Phosphor verbindet sich mit Chlor ohne Erzeugung von Flammen. Taucht man gewöhnlichen Phosphor in flüssiges Brom, so verbindet er sich damit unter Lichtentwicklung mit heftiger und sehr gefährlicher Explosion. Wird amorpher Phosphor in flüssiges Brom gebracht, so verbinden sich beide auch unter Lichtentwicklung; jedoch ist die Einwirkung nicht so heftig, wie bei Anwendung von gewöhnlichem Phosphor. — Mit Jod verbindet sich der gewöhnliche Phosphor bei geringem Erhitzen unter Entzündung, aber nicht unter gefährlicher Explosion. Der amorphe Phosphor vereinigt sich bei geringem Erhitzen mit Jod unter nicht recht sichtlicher Entzündung.

Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, löst sich der gewöhnliche Phosphor unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, das aber mit Wasserstoffgas gemengt ist, zu phosphorsaurem und unterphosphorichtsaurem Kali auf. Eben so wirkt auch Natronhydrat, so wie die Hydrate von Kalkerde, Strontianerde und Baryterde nicht aber Magnesiahydrat. Beim Kochen des Phosphors mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali oder von Cyankalium entwickelt sich kein Phosphorwasserstoffgas.

Erhitzt man Phosphor mit wasserfreier Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so erhält man Verbindungen von brauner Farbe, die aus Phosphormetallen gemengt mit phosphorsauren Erden bestehen. Durch starke Glühhitze beim Ausschlufs der Luft bleiben die Erden in reinem Zustande zurück, während Phosphor entweicht. Jene braunen Verbindungen entwickeln, mit Wasser übergossen, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; das Wasser enthält ein unterphosphorichtsaures Salz aufgelöst, während ein phosphorsaures ungelöst sich abscheidet.

Die Verbindung des Phophors mit **Stickstoff**, erhalten durch Erhitzung einer Verbindung des flüssigen Chlorphosphors mit Ammoniak in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver. Sie ist beim völligen Ausschlufs der Luft nicht flüchtig, an der Luft geglüht, stöfst sie einen weifsen Dampf von Phosphorsäure aus und oxydirt sich langsam, ohne mit Flamme zu verbrennen, zu Phosphorsäure. Die Verbindung zeichnet sich durch eine grofse Indifferenz gegen Reagentien aus. Sie ist in Wasser und in fast allen Säuren nicht löslich, wird bei erhöhter Temperatur von Schwefel und von Chlorgas nicht angegriffen, und wird von den Lösungen der Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden selbst beim Kochen nicht verändert. Beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien wird sie unter Lichtentwicklung zersetzt. Es bildet sich phosphorsaures Alkali und Ammoniakgas entweicht. Durch Wasserstoffgas wird sie beim Rothglühen in Phosphor und in Ammoniakgas verwandelt.

Der Phosphor fällt aus manchen Metalloxydlösungen das Metall als solches oder auch in Verbindung mit Phosphor. Wird gewöhnlicher Phosphor in eine Lösung von **schwefelsaurem Kupferoxyd** gebracht, so wird er zuerst schwarz, überzieht sich aber dann langsam mit einer Rinde von metallischem Kupfer von der gewöhnlichen rothen Farbe. Das Metall wird vollständig aus der Lösung gefällt; dieselbe enthält phosphorichte Säure. — Kocht man aber Phosphor mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird zwar zuerst metallisches Kupfer ausgeschieden, bald darauf aber wird dasselbe schwarz und in Phosphorkupfer verwandelt. Dieses Phosphorkupfer hat die ausgezeichnete Eigenschaft, dafs es, wenn man es auf gepulvertes Cyankalium bringt, und sodann äufserst schwach befeuchtet, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt (**Böttger**). Befeuchtetes Kalihydrat bewirkt keine Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. Kocht man das Phosphorkupfer mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so findet eine sehr schwache Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas statt.

Aus einer Lösung von **Kupferchlorid** wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Phosphor nur weifses Kupferchlorür gefällt. Beim Kochen indessen bildet sich Phosphorkupfer.

Amorpher Phosphor reducirt bei gewöhnlicher Temperatur das Kupfer aus einer schwefelsauren Oxydlösung nicht, und giebt beim Erhitzen kein Phosphorkupfer.

Aus einer Lösung von **salpetersaurem Silberoxyd** scheidet der gewöhnliche Phosphor das Silber zuerst schwarz, dann aber sehr bald von weifser Farbe vollständig als schwammige Masse ab; die Lösung enthält phosphorichte Säure.

Auch der amorphe Phosphor kann bei gewöhnlicher Temperatur das Silber aus der salpetersauren Lösung reduciren, aber sehr langsam und selbst nach langer Zeit nur unvollständig.

Der gewöhnliche Phosphor reducirt aus einer Goldchloridlösung das Gold als einen metallischen Ueberzug in kurzer Zeit; die Lösung enthält phosphorichte Säure. Auch der amorphe Phosphor reducirt bei gewöhnlicher Temperatur das Gold aus der Chloridlösung, aber in längerer Zeit, jedoch ganz vollständig. Das Gold setzt sich als eine krystallinische feste Rinde an den Phosphor an.

Eine Lösung von Platinchlorid wird durch gewöhnlichen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Platinchlorür reducirt, das aufgelöst bleibt, und eine dunklere Farbe annimmt; beim Kochen aber schlägt sich das Platin vollständig als dunkelbraunschwarzes Phosphorplatin nieder.

Aus der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Phosphor das Quecksilber aber nur sehr langsam und unvollständig theils im metallischen Zustande, theils mit Phosphor verbunden und denselben schwarz färbend gefällt. — Aus einer Quecksilberchloridlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Phosphor nur Quecksilberchlorür gefällt; beim Kochen indessen bildet sich schwarzes Phosphorquecksilber, das sich mit dem überschüssigen Phosphor verbindet und denselben ganz schwarz färbt; auch etwas Quecksilber in metallischem Zustande scheidet sich aus.

Andere Metalle, wie Blei, Nickel, Kobalt u. s. w. werden aus ihren Lösungen durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt. Kocht man indessen eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd sehr lange mit Phosphor, so scheidet sich endlich schwarzes Phosphorblei ab. Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und von Chlorblei werden auch durch langes Kochen mit Phosphor nicht zersetzt. Auch aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd wird durch sehr langes Kochen mit Phosphor schwarzes Phosphornickel gefällt, aber nicht alles Nickeloxyd wird aus der Lösung abgeschieden. Eine schwefelsaure Kobaltoxydlösung hingegen wird auch durch langes Kochen mit Phosphor nicht verändert.

Bringt man Phosphor mit manchen Metallen bei höherer Temperatur zusammen, so bilden sich, bisweilen unter Feuererscheinung, Phosphormetalle. Sie entstehen auch durch Erhitzen von Phosphor mit einigen Metalloxyden (wobei sich zugleich phosphorsaures Oxyd bildet) und durch Behandlung von gewissen phosphorsauren Metalloxyden mit Kohle bei erhöhter Temperatur.

Auch wenn man diese phosphorsauren Metalloxyde in einem Strome von Wasserstoffgas bei starkem Rothglühen erhitzt, erhält man

Phosphormetalle. Dieselben entstehen auch, wenn man Phosphorwasserstoffgas über die Chlor- und Schwefelverbindungen gewisser Metalle leitet, während dieselben sehr mäfsig erhitzt werden. Die Verbindungen anderer Metalle, z. B. die Chlorverbindungen des Silbers und des Bleis, so wie die Schwefelverbindungen des Zinns, des Wismuths und des Antimons, geben in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, reines Metall, während Phosphor an die kälteren Theile des Apparats sich absetzt und Chlor- und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Es sind besonders die Verbindungen des Phosphors mit dem Kupfer, dem Eisen, dem Nickel, dem Kobalt, dem Chrom, dem Mangan und dem Zink, welche ihren Phosphorgehalt bei höheren Temperaturen behalten. Erhitzt man die Oxyde dieser Metalle, namentlich Kupferoxyd oder Kupferoxydul in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas, so entsteht neben dem Phosphormetall immer Phosphorsäure.

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel zeichnen sich dadurch aus, dafs sie der Einwirkung der nicht oxydirenden Säuren, wie der Chlorwasserstoffsäure und der verdünnten Schwefelsäure, fast vollkommen widerstehen. Oxydirende Säuren hingegen, wie Salpetersäure und Königswasser, lösen diese Phosphormetalle beim Erhitzen auf; der Phosphor oxydirt sich dabei vollständig zu Phosphorsäure, und zwar in dem Maafse, als das Phosphormetall aufgelöst wird; er scheidet sich nicht theilweise ab, wie dies beim Schwefel der Fall ist, wenn Schwefelmetalle der Einwirkung der oxydirenden Säuren ausgesetzt werden (S. 613).

Der im Handel vorkommende Phosphor enthält bisweilen Arsenik. Man prüft ihn auf die Weise, dafs man ihn vermittelst Salpetersäure vollständig zu Phosphorsäure oxydirt (S. 647), und in dieses durch Schwefelwasserstoff das gewöhnlich zu Arseniksäure oxydirte Arsenik als Schwefelarsenik auf die S. 569 angegebene Weise fällt.

Durch kleine Mengen von fremden Metallen, wie Arsenik, Kupfer, Antimon, Blei u. s. w. kann der Phosphor gefärbt, namentlich schwarz oder braunroth erscheinen. Ein solcher Phosphor bedeckt sich schneller mit einer weifsen Rinde als reiner Phosphor. Schmelzt man ihn in einer langen Röhre in heifsem Wasser, so geht der gröfste Theil der Verunreinigung als Schaum nach der Oberfläche des flüssigen Phosphors. Nach längerer Zeit indessen wird der auf diese Weise gereinigte Phosphor, der unmittelbar nach der Reinigung wie reiner Phosphor aussieht, wiederum schwarz oder braunroth.

Eine farblose Wasserstoffgasflamme wird durch die geringste Menge dem Wasserstoffgas beigemengten Phosphordampf innerlich smaragdgrün gefärbt, was man besonders im Dunkeln erkennen kann; viel deutlicher tritt die Färbung hervor, wenn man die Flamme gegen eine Porcellanfläche brennen läfst. Kühlt man die Metallspitze, aus welcher

die Flamme brennt, durch feuchte Baumwolle oder Fliefspapier ab, so ist die Grünfärbung des innern Kegels der Flamme etwas deutlicher zu erkennen. Verdeckt oder verhindert wird die Färbung durch hinreichende Mengen von Arsen-, Antimon-, Selen- und Schwefelwasserstoff. Die beiden letztern färben die Flamme auf gleiche Weise blau, wie der Phosphor grün.

Der Phosphorwasserstoff P^2H, welchen man nach Rüdorff am bequemsten durch Zersetzung von Phosphorbijodid vermittelst Wasser darstellt, ist ein gelbes, geschmackloses und geruchloses Pulver. In trockner Luft bleibt er unverändert, in feuchter Luft riecht er bald nach Phosphorwasserstoffgas und nimmt eine saure Reaction an. Beim Erhitzen unter Abschlufs von Sauerstoff wird er in Phosphor, Wasserstoff und Phosphorwasserstoffgas zersetzt; beim Erhitzen an der Luft entzündet er sich bei ungefähr 200°. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird er nicht verändert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird er zu Phosphorsäure oxydirt. Gegen Lösungen von Metalloxyden verhält er sich ähnlich, wie der gasförmige Phosphorwasserstoff.

Der Phosphorwasserstoff PH^2, welcher von P. Thénard durch starke Abkühlung des aus Phosphorkalk vermittelst Wasser dargestellten selbstentzündlichen gasförmigen Phosphorwasserstoffs dargestellt wurde, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit. Dieselbe verflüchtigt sich leicht und entzündet sich an der Luft. Eine geringe Menge in Wasserstoffgas oder nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas gebracht, macht diese Gase selbstentzündlich. Durch das Licht, wie auch durch Wasserstoffsuperoxyd, durch Chlorwasserstoffgas und viele andere Substanzen wird er in festen Phosphorwasserstoff und in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas verwandelt (P. Thénard).

Der Phosphorwasserstoff (PH^3) ist ein farbloses Gas, von charakteristischem, höchst unangenehmen Geruch. Ist es durch Kochen von Phosphor mit Wasser und den Hydraten der Alkalien, oder der alkalischen Erden bereitet worden, in welchem Falle es mit Wasserstoffgas gemengt ist, so entzündet es sich von selbst bei Berührung mit der atmosphärischen Luft. Von derselben Beschaffenheit erhält man das Gas, wenn man Phosphorkalk oder Phosphorbaryt durch Wasser zersetzt. Hat man hingegen das Phosphorwasserstoffgas durch Erhitzen der Hydrate der unterphosphorichten und phosphorichten Säure, oder aus Phosphorsäure, welche viel phosphorichte Säure enthält, oder auch durch Zersetzung des Phosphorkalks oder des Phosphorbaryts vermittelst Chlorwasserstoffsäure bereitet, so ist es bei Berührung mit der Luft nicht von selbst entzündlich, aber angezündet brennt es mit derselben Flamme wie das von selbst sich entzündende

Gas. Ist der Zutritt der Luft nicht ganz vollständig bei der Verbrennung gewesen, so zeigt sich neben der Phosphorsäure auch viel rother amorpher Phosphor. — Mit vielen Wasserdämpfen gemengt, brennt das Phosphorwasserstoffgas beim Zurtitt der Luft mit grünlicher Flamme.

Eine Wasserstoffgasflamme wird durch dasselbe wie durch Phosphor gefärbt.

Dies selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas verliert seine Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit, wenn es mit geringen Mengen von Aether- oder Alkoholdampf gemengt wird. Bringt man nur einen Tropfen Alkohol an die Mündung der Gasentwicklungsröhre, durch welche das selbst entzündliche Gas strömt, so verliert es die Selbstentzündlichkeit auf sehr lange Zeit. Auf gleiche Weise verhindern flüchtige Oele, wie Terpenthinöl und Steinöl, die Selbstentzündlichkeit, aber nicht in dem Maafse, wie Alkohol.

Kocht man Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat, so erhält man ein Phosphorwasserstoffgas, das nur wenig Wasserstoffgas enthält, aber die Selbstentzündlichkeit vollkommen verloren hat.

Mengt man Phosphorwasserstoffgas mit Chlorwasserstoffgas, so verliert es ebenfalls seine Selbstentzündlichkeit. Leitet man aber das Gasgemenge durch nicht zu verdünnte Ammoniakflüssigkeit, so erhält es die Selbstentzündlichkeit wieder, und ein nicht selbstentzündliches Gas, mit Chlorwasserstoffgas gemengt und sodann durch Ammoniakflüssigkeit geleitet, wird selbstentzündlich. Eine Lösung von Kalihydrat, auch wenn sie sehr concentrirt ist, bewirkt diesen Erfolg nicht, auch nicht wenn zu derselben Ammoniakflüssigkeit oder eine Lösung von Chlorammonium hinzugefügt worden ist.

Befeuchtet man den Boden eines Cylinders mit nur einer Spur von Salpetersäure, füllt ihn dann mit Quecksilber und nach einiger Zeit mit nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, so wird dasselbe auf diese Weise selbstentzündlich.

Das aus den Verbindungen flüchtiger Chloride, wie Zinnchlorid, mit Phosphorwasserstoffgas durch Zersetzung vermittelst Wasser oder Kalihydrat entwickelte Phosphorwasserstoffgas ist nicht selbstentzündlich. Wendet man aber statt des Wassers oder Kalihydrats Ammoniak an, so ist das Gas selbstentzündlich. Das Verhalten der Verbindungen ist dasselbe, mag man zu ihrer Darstellung selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas oder nicht selbstentzündliches angewendet haben. Aus der Verbindung des Jodwasserstoffs mit Phosphorwasserstoff wird aber auch durch Ammoniak so gut wie durch Wasser oder Kalihydrat nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Man leitet jetzt die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoff-

gases von der Einmengung von Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoff (PH^2) her. Jedoch lassen sich nicht alle erwähnten Erscheinungen auf diese Weise erklären.

Das Phosphorwasserstoffgas wird von concentrirter Schwefelsäure unzersetzt absorbirt. Wird die Lösung in Wasser getröpfelt, so wird daraus das Gas als nicht selbstentzündliches sogleich entbunden. Wird die Lösung des Phosphorwasserstoffs in concentrirter Schwefelsäure auch vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt, so verändert sie sich schon nach 24 Stunden. Es scheidet sich Schwefel ab, der suspendirt bleibt, aber sich nach Verdünnung mit Wasser als gelbes Pulver absetzt; es entwickelt sich viel schweflichte Säure, und in der mit Wasser verdünnten Lösung ist Phosphorsäure enthalten. — Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich nicht mit Phosphorwasserstoff; sie wird durch dasselbe schon bei niedriger Temperatur zersetzt; es bildet sich schweflichte Säure, und es setzt sich Phosphor als rother Phosphor ab.

Leitet man das Phosphorwasserstoffgas durch eine Glasröhre, die einen nicht zu grofsen Durchmesser hat, und die an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt worden ist, so zersetzt es sich in Wasserstoffgas und in Phosphor, der sich nicht weit von der erhitzten Stelle absetzt. Diese Zersetzung erfolgt aber beim Phosphorwasserstoffgas unvollständiger und erst bei höherer Temperatur, als beim Antimon- und Arsenikwasserstoffgas.

Das Phosphorwasserstoffgas trübt die Auflösungen nur weniger Metalloxydauflösungen, wenn es durch dieselben geleitet wird, und bildet in den seltensten Fällen auf diese Weise Phosphormetalle. Es sind besonders nur die Auflösungen von folgenden Metalloxyden, welche eine Veränderung durch Phosphorwasserstoffgas erleiden.

In einer Goldchloridauflösung erfolgt sogleich ein dunkelbraunschwarzer Niederschlag, der metallisches Gold ist und der durch ein Uebermaafs des Gases nicht verändert wird.

In einer Silberoxydauflösung erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie in der Goldchloridauflösung, durch die ersten Blasen des Gases eine braune Färbung, und sodann ein schwarzer, sehr voluminöser Niederschlag, von dem in der Flüssigkeit viel aufgelöst zu sein scheint. Der Niederschlag, welcher Phosphorsilber enthält, scheint durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd fast vollständig in grauweifses metallisches Silber verwandelt zu werden, und die von dem braunen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel Phosphorsäure. In einer Auflösung eines Silbersalzes in Ammoniak wird ebenfalls durch Phosphorwasserstoffgas ein schwarzer Niederschlag gebildet. — Von allen metallischen Auflösungen wirkt aufser der Goldauflösung die des Silbers am entschiedensten auf Phosphorwasserstoff-

gas, so dafs man sich derselben als bestes Reagens, um die kleinsten Spuren desselben zu entdecken, bedienen kann.

Wenn aus einer Flüssigkeit sich Spuren von Phosphorwasserstoffgas entwickeln, so können dieselben zwar an dem eigenthümlichen unangenehmen Geruch wahrgenommen werden. Empfindlicher dafür ist aber Papier, welches mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getränkt ist. Hält man dasselbe, auch nach dem Trocknen, über die Oberfläche der Flüssigkeit, so färbt sich dasselbe sogleich tief schwarz. Durch sehr geringe Spuren kann oft nur eine Bräunung bewirkt werden. Ein Papier, welches mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd befeuchtet ist, wird durch Phosphorwasserstoff unter denselben Umständen nicht geschwärzt.

In einer Auflösung von Quecksilberchlorid entsteht durch Phosphorwasserstoffgas ein gelber Niederschlag. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid mit Phosphorquecksilber und Wasser: $Hg^3P + 3HgCl + 3HO$. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft, besonders in verdünnten Lösungen, ein schwärzlicher Niederschlag, der nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet und gelb wird. Der Niederschlag ist von derselben Beschaffenheit, er mag durch ein Uebermaafs von Quecksilberchlorid oder durch ein Uebermaafs von Phosphorwasserstoff entstanden sein, so dafs dieses das in dem Niederschlag enthaltene Quecksilberchlorid nicht mehr zu zersetzen vermag. Die gelbe Farbe des Niederschlags hat Aehnlichkeit mit der Farbe des aus seinen Auflösungen durch Kalihydrat gefällten Quecksilberoxyds. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft vermieden, und das Phosphorwasserstoffgas nicht im Uebermaafse vorhanden ist, keine Phosphorsäure oder phosphorichte Säure, wohl aber freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, in welcher der gelbe Niederschlag nicht auflöslich ist. Derselbe zersetzt sich leicht, schon durch Auswaschen mit warmem Wasser, oder auch schon, wenn während des Einleitens des Gases in die Quecksilberchloridauflösung dieselbe sich erhitzt, und auch schon durch blofses Aufbewahren, besonders im feuchten Zustande. Er zerlegt sich durch Wasser in metallisches Quecksilber, und in Chlorwasserstoffsäure und phosphorichte Säure, welche sich im Wasser auflösen. Beim Erhitzen wird die trockne Verbindung in metallisches Quecksilber, in Chlorwasserstoffgas, das etwas Phosphorwasserstoffgas enthält, und in Phosphorsäure, welche zurückbleibt, zersetzt.

Ein ganz ähnlicher Niederschlag entsteht durch Phosphorwasserstoffgas in der Lösung von Quecksilberbromid, nur erscheint die Farbe desselben etwas brauner.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird durch Phosphorwasserstoffgas zuerst ein gelblicher Niederschlag

erzeugt, der aber durch ein Uebermaafs des Gases weifs wird. Durch Trocknen wird er gelb. Durch Erhitzen, auch schon durch den Stofs, oder durch Hinzuleiten von trocknem Chlorgas verpufft er mit grofser Heftigkeit und starkem Knalle. Er besteht aus basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber ohne Wasser. [$Hg^3P + 3(2HgO + NO^5)$.]

Eine Auflösung von **schwefelsaurem Quecksilberoxyd**, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs durch die Verdünnung kein gelbes basisches Salz sich ausscheidet, giebt mit Phosphorwasserstoffgas zuerst ebenfalls einen gelben Niederschlag, der aber durch ferneres Einleiten des Gases weifs wird, aber beim Trocknen wieder eine gelbe Farbe annimmt. Er besteht aus basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber und Wasser. [$Hg^3P + (6HgO + 4SO^3) + 4HO$.]

In einer **salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung** entsteht durch Phosphorwasserstoffgas sogleich ein tief schwarzer Niederschlag, der beim Erhitzen mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion verprasselt.

Eine Auflösung von **schwefelsaurem Kupferoxyd** wird durch Phosphorwasserstoffgas bei weitem schwerer und langsamer zersetzt, als die anderen erwähnten Metalloxydauflösungen. Man bemerkt erst, nachdem das Gas eine halbe Stunde oder länger durch die Kupferauflösung langsam geströmt ist, eine Schwärzung, die dann aber sehr zunimmt, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Phosphorkupfer, das zwar wesentlich aus Cu^3P besteht, aber gewöhnlich noch Kupferoxyd enthält; in der Flüssigkeit finden sich kleine Mengen von Phosphorsäure. Wenn man den schwarzen Niederschlag auch nur sehr schwach erhitzt, so nimmt er eine kupferrothe Farbe und metallischen Glanz an, und ähnelt vollkommen fein zertheiltem metallischem Kupfer. Auf Kohle durch die Löthrohrflamme erhitzt, zeigt er kein Phosphorflämmchen. Mit gepulvertem Cyankalium gemengt und mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, entwickelt es Phosphorwasserstoffgas.

Wird durch **essigsaure Bleioxydauflösung** Phosphorwasserstoffgas geleitet, so erhält man erst nach mehreren Stunden einen braunen Niederschlag von Phosphorblei, das durch die Löthrohrflamme erhitzt ein Phosphorflämmchen zeigt, und sich in phosphorsaures Bleioxyd verwandelt, dessen Kugel beim Erkalten sehr schön krystallisirt.

Die Auflösungen der übrigen Metalloxyde scheinen durch Phosphorwasserstoffgas nicht verändert zu werden.

Der Phosphor wird bisweilen als **Vergiftungsmittel** angewandt, und da schon eine höchst geringe Menge desselben den Tod herbeiführen kann, so ist es von Wichtigkeit, sehr kleine Mengen von Phosphor mit Sicherheit auffinden zu können, wenn dieselben mit einer grofsen Menge von organischer Substanz gemengt sind.

Es ist klar, dafs man in diesen Fällen den Phosphor nicht durch Oxydation in Phosphorsäure verwandeln darf, um von dieser auf die Gegenwart von Phosphor und auf die Menge desselben schliefsen zu können. Denn phosphorsaure Salze finden sich immer im Magen und in fast allen organischen Substanzen, und da nur der freie Phosphor, nicht aber die Phosphorsäure, giftig wirkt, so mufs die Gegenwart des ersteren im nicht oxydirten Zustande nachgewiesen werden.

Dies geschieht am leichtesten und am sichersten durch die ausgezeichnete Eigenschaft der Dämpfe von auch nur sehr geringen Mengen von Phosphor, im Dunkeln zu leuchten. Man wendet am zweckmäfsigsten nach Mitscherlich folgende Methode an:

Man unterwirft die verdächtige Substanz in einem Kolben der Destillation, nachdem man, besonders wenn die organische Substanz in Mehl besteht, sie mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge von Wasser versetzt hat. Mit dem Kolben bringt man durch ein langes zweimal rechtwinklich gebogenes Entbindungsrohr ein dünnwandiges, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll weites und $1\frac{1}{2}$ Fufs langes gläsernes Kühlrohr in Verbindung. Das letztere geht mit dem unteren etwas ausgezogenen Ende durch den Boden eines auf einem Dreifufs stehenden gläsernen Cylinders, in welchem es durch einen Kork wasserdicht befestigt ist, hindurch und mündet in einem untergestellten Kolben. In den mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, der etwas niedriger ist, als das seine Axe bildende Kühlrohr, läfst man durch einen langen bis auf den Boden reichenden Trichter aus einem höher stehenden Gefäfse einen langsamen Strom kalten Wassers fliefsen. Das obere warm werdende Wasser fliefst durch eine Glasröhre, welche in einem am oberen Rande des Cylinders befindlichen Tubus befestigt ist, ab. Es findet so in dem Cylinder ein aufsteigender Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Kühlrohr einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden.

Da, wo die Wafserdämpfe in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich bei sehr kleinen Mengen von Phosphor einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man 150 Grm. einer Masse zur Destillation anwendet, die nur $\frac{1}{1000}$ Proc. Phosphor enthält, über 90 Grm. abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dafs das Leuchten aufhört. Wenn man dann die Destillation unterbricht, und den Kolben offen wochenlang hindurch stehen läfst, darauf die Destillation wiederholt, so kann das Leuchten eben so vollständig wie vorher wahrgenommen werden.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpenthinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten

sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpenthinöl kann aber das Leuchten anhaltend verhindern; bei gerichtlichen Untersuchungen kommt eine solche Beimengung indessen wohl nicht vor. Da die Flüssigkeit vor der Destillation mit Schwefelsäure versetzt wird, so kann Ammoniak nicht störend einwirken.

Am Boden des Kolbens, in welchen das Destillat abfliefst, findet man Phosphorkügelchen, die man leicht als solche erkennen kann. — Bei der Destillation gröfserer Massen, welche grofse Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors phosphorichte Säure, deren Gegenwart aber weder durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nachzuweisen ist, weil dieses auch durch destillirte organische Substanzen geschwärzt werden kann, noch nach Behandlung mit Königswasser durch die Gegenwart von Phosphorsäure, weil diese mit übergerissen sein könnte.

Im Falle dafs das beschriebene Mitscherlichsche Verfahren keinen Phosphor erkennen läfst, kann man die Grünfärbung einer farblosen Wasserstoffgasflamme (S. 651) zur Nachweisung von Phosphor oder von phosphorichter Säure, in welche ursprünglich vorhanden gewesener Phosphor durch Oxydation allmälig übergeführt sein könnte, benutzen. Um eine farblose Wasserstoffgasflamme zu erhalten, läfst man das Gas aus einer Platinspitze (einer Löthrohrspitze) brennen, nimmt chemisch reines Zink zur Gasentwicklung, da das käufliche gewöhnlich wegen eines geringen Phosphorgehaltes schon die Grünfärbung mehr oder minder stark bewirkt, und leitet das Wasserstoffgas durch eine Röhre, welche mit Kaliydrat befeuchteten Bimstein enthält, um etwa vorhandenen Schwefelwafserstoff zu entfernen. (Blondlot). Da aber das reine Zink nur langsam Wasserstoffgas entwickelt, so mufs man dieses vor dem Anzünden sich ansammeln lassen, was man auf folgende Weise erreichen kann. Den zur Entwicklung des Wasserstoffs bestimmten etwa 300 bis 500 C.C. fassenden Kolben verschliefst man mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, in den eine Röhre zur Ableitung des Wasserstoffgases und ein bis auf den Boden des Kolbens reichender Trichter eingepafst sind. Den Trichter wählt man reichlich so grofs, dafs er den ganzen Inhalt des Kolbens fafst, füllt den Kolben durch den Trichter fast ganz mit verdünnter Schwefelsäure an, und bringt auf dem Schlauch zwischen dem Kalirohr und der Ausströmungsspitze eine Schraubenklemme an.

Bringt man nun einen Theil des bei dem Mitscherlichschen Verfahren erhaltenen Destillats, oder des angesäuerten Wassers, mit dem man die Substanz gekocht hat, letzteres nach dem Filtriren, durch den Trichter in den Kolben, so tritt bei Anwesenheit der geringsten Spur von Phophor oder phosphorichter Säure die smaragdgrüne Färbung der Wasserstoffgasflamme ein. Unterphosphorichte Säure verhält sich in dieser Beziehung, wie phosphorichte Säure.

Da aber die Grünfärbung der Flamme durch Phosphor auch durch die Gegenwart vieler organischen Substanzen, wie Alkohol, Aether, Schleim u. s. w., und besonders durch den Inhalt des Darmkanals verhindert wird, so mufs das Verfahren in diesen Fällen abgeändert werden. Man bringt nach Blondlot einen Theil der zu untersuchenden Masse in einen geräumigen Kolben, entwickelt in demselben bei gelinder Wärme aus reinem Zink und Schwefelsäure Wasserstoffgas, und leitet dasselbe durch eine U förmige, an drei Stellen kugelförmig aufgeblasene Vorlage, welche mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefüllt ist. Es entsteht dadurch fast immer ein schwarzer Niederschlag, der bei Gegenwart von Phosphor oder von unterphosphorichter oder phosphorichter Säure in der Substanz etwas Phosphorsilber enthält (S. 654). Derselbe bringt in diesem Falle, nach dem Auswaschen in oben beschriebenen Apparat gebracht, die Grünfärbung deutlich hervor.

Um den in einer grofsen Menge von organischer Substanz vertheilten Phosphor zu sammeln, um ihn annähernd seiner Menge nach bestimmen zu können, bedient man sich nach Lipowitz mit gutem Erfolge des Schwefels. Man verfährt dabei folgendermaafsen: Die auf Phosphor zu prüfenden Substanzen werden vermittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und in eine tubulirte Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel hinein, und unterbricht nach einem halbstündigen Kochen die Destillation. In dem Destillate kann durch Oxydation des Phosphordampfes etwas phosphorichte Säure und Phosphorsäure enthalten sein, deren Menge man bestimmen kann, wenn man das Destillat mit etwas Salpetersäure mischt, und das Ganze eindampft, worauf man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen kann. (Man sehe die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure im zweiten Theile dieses Werkes.)

Der Rückstand von der Destillation wird nach dem Erkalten aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden heraus genommen und abgespült. Sie enthalten die ganze Menge des freien Phosphors, welcher in der zu untersuchenden organischen Substanz enthalten war. Ist der Phosphor in Ueberschufs vorhanden, so ist seine Verbindung mit dem Schwefel auch nach dem vollständigen Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ist jedoch der Schwefel überwiegend, so wird die Verbindung nach dem Erkalten fest und krystallinisch, jedoch noch knetbar wie ein Amalgam. Auch wenn der Schwefel nur 1 bis 2 Proc. enthält, so kann er noch nach dem Abtrocknen an der Luft Dämpfe geben, und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, sich schwarz färben. Erwärmt man einen solchen Schwefel im Wasserbade, so leuchtet er im Dunkeln, und er zeigt dieses Leuchten beim Erwärmen, selbst wenn er noch weniger Phosphor enthält.

Wird der phosphorhaltige Schwefel mit Salpetersäure digerirt, so wird die geringe Menge des Phosphors leicht zu Phosphorsäure oxydirt, welche man in der sauren Flüssigkeit leicht als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nachweisen, und, wenn es verlangt wird, quantitativ bestimmen kann.

Unterphosphorichte Säure. PO.

In concentrirtem wasserhaltigem Zustande ist die unterphosphorichte Säure der phosphorichten so ähnlich, dafs sie kaum von ihr zu unterscheiden ist. Sie bildet dann eine dicke syrupartige Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren gebraucht werden kann und sich in Wasser in jedem Verhältnisse auflöst. Sie zieht beim Zutritt der Luft nicht besonders Sauerstoff an. Erhitzt man sie in einem kleinen Porcellantiegel, so zersetzt sie sich bei hinlänglicher Concentration und verwandelt sich in Phosphorsäure unter starkem Schäumen, das von sich entwickelndem Phosphorwasserstoffgase herrührt, welches durch die Erhitzung beim Zutritt der Luft, wegen der zugleich entweichenden Wasserdämpfe, mit grünlicher Flamme brennt, und dabei einen starken weifsen Rauch von Phosphorsäure ausstöfst. Erhitzt man die concentrirte Säure beim Ausschlufs der Luft in einer kleinen Retorte, so entwickelt sich nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Die unterphosphorichte Säure bildet mit Basen keine in Wasser unauflöslichen Salze. Es entsteht daher in den Auflösungen derselben ein Niederschlag nur durch die Auflösungen solcher Metalloxyde, welche leicht zu Metall reducirt werden.

Die Auflösungen der unterphosphorichtsauren Salze ziehen, wenn man sie beim Zutritt der Luft abdampft, Sauerstoff an, doch nur in einem geringen Maafse, und ein sehr kleiner Theil der Säure oxydirt sich zu phosphorichter Säure und zu Phosphorsäure. Wenn man daher die Auflösungen der unterphosphorichtsauren Kalkerde und Baryterde bis zur Trocknifs abdampft, so bleibt bei der Wiederauflösung ein geringer unlöslicher Rückstand.

Die Salze der unterphosphorichten Säure mit den Alkalien sind an der Luft sehr zerfliefslich und in Alkohol löslich. Von den Salzen, welche alkalische Erden und Metalloxyde zur Base haben, zerfliefst keins; sie sind auch nicht, oder nur in sehr geringer Menge, in Alkohol auflöslich. — Die Salze enthalten alle 2 Atome Wasser, die auf keine Weise vom Salze getrennt werden können, ohne dafs die Säure desselben vollständig zerstört wird. Aufser diesem Wasser enthalten sie aber gewöhnlich noch Krystallwasser.

Durch Erhitzen werden alle unterphosphorichtsauren Salze zerstört. Glüht man sie beim Ausschlufs der Luft in einer kleinen Retorte, so verwandeln sich die meisten in ᵇphosphorsaure (pyrophosphorsaure)

Salze, während sich dabei Wasser und Phosphorwasserstoffgas entwickelt, das sich von selbst beim Zutritt der Luft entzündet. Es sublimirt sich dabei, durch die Zersetzung des Phosphorwasserstoffgases durch die Hitze, eine geringe Spur von Phosphor, weshalb auch das Phosphorwasserstoffgas mit freiem Wasserstoffgas gemengt ist, welches letztere bisweilen gegen Ende der Operation sogar vorwalten kann. Das rückständige phosphorsaure Salz sieht erhitzt farblos aus, aber nach dem Erkalten röthlich oder bräunlich. Bei der Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure bleibt ein sehr geringer phosphorhaltiger Rückstand von röthlicher Farbe. Es sind namentlich die Salze der unterphosphorichten Säure mit den Alkalien und den alkalischen Erden, so wie mit vielen Metalloxyden, welche auf diese Weise durch die Hitze zersetzt werden. Aber die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit Nickel- und Kobaltoxyd zersetzen sich beim Glühen beim Ausschlufs der Luft so, dafs ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, welches sich nicht von selbst bei Berührung mit der Luft entzündet, während ein saures phosphorsaures Salz oder vielmehr ein Gemenge von pyrophosphorsaurem und von metaphosphorsaurem Salz zurückbleibt, das in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, und nur nach dem Sieden mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser auflöslich wird.

Wird die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes mit einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat gekocht, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich phosphorichtsaures Alkali. Die Entwicklung des Gases ist nur gering, wenn die Auflösungen sehr verdünnt sind; bei concentrirteren ist die Entwicklung anfangs sehr lebhaft, hört dann aber nach einiger Zeit auf; wird die Auflösung noch stärker concentrirt, so fängt die Entwicklung des Wasserstoffgases, wenn sie aufgehört hatte, von Neuem an, und hört erst auf, wenn das Abgedampfte stark breiartig geworden ist. Es hat sich dann das phosphorichtsaure Alkali in phosphorsaures verwandelt. Diese Zersetzung findet auf diese Weise aber nur vorzüglich dann statt, wenn festes Kalihydrat zu den Auflösungen von unterphosphorichtsauren Alkalien gesetzt wird. — Wenn Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit der Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes gekocht wird, so entwickelt sich auch Wasserstoffgas; die Einwirkung ist aber weniger energisch, und es ist nicht gut möglich, die Oxydation der unterphosphorichten Säure bis zur völligen Bildung von Phosphorsäure zu bringen.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes das Gold metallisch ausgefällt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes zuerst ein

weifser Niederschlag von unterphosphorichtsaurem Silberoxyd, der aber schnell sich bräunt, und nach kurzer Zeit schon schwarzes metallisches Silber fallen läfst. Durch Erhitzen wird dies befördert. Eine saure Auflösung von unterphosphorichter Säure wird durch salpetersaures Silberoxyd nach kurzer Zeit, schneller beim Erhitzen, gebräunt oder geschwärzt; Chlorsilber wird durch unterphosphorichte Säure nicht geschwärzt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak wird, besonders bei Gegenwart von Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen, durch unterphosphorichtsaures Natron erst nach längerem Erhitzen zersetzt.

In einer Quecksilberchloridauflösung, zu welcher man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, wird, wenn man viel von der Auflösung der unterphosphorichten Säure oder der Salze derselben hinzusetzt, metallisches Quecksilber gefällt. Im entgegengesetzten Falle indessen, bei einem grofsen Ueberschusse des Quecksilberchlorids, bildet sich nur Quecksilberchlorür. Dieses fällt langsam, und erst nach mehreren Tagen ist die Fällung vollendet; Erwärmung beschleunigt dieselbe. Je verdünnter die Auflösungen waren, und je langsamer das Quecksilberchlorür sich ausscheidet, desto deutlicher krystallinisch ist dasselbe.

In einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds erfolgt durch eine Auflösung von einem unterphosphorichtsauren Salze die Reduction des Kupfers langsamer und schwerer, als die des Quecksilbers, Silbers und Goldes aus den Auflösungen derselben.

Eine Auflösung von Jod in Jodkalium wird durch eine Lösung von unterphosphorichtsaurem Natron langsam entfärbt; wird die letztere vorher mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entfärbt sie die Jodlösung noch langsamer.

Uebermangansaures Kali wird durch eine sauer gemachte Auflösung von unterphosphorichtsaurem Natron entfärbt.

Mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht wird aus der unterphosphorichten Säure Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Die unterphosphorichte Säure in ihrer Verbindung mit Wasser zeichnet sich also dadurch besonders aus, dafs sie im concentrirtesten Zustande beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und sich in Phosphorsäure verwandelt. In ihren Salzen erkennt man diese Säure durch ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur, bei welcher die meisten selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln.

Phosphorichte Säure. PO^3.

Die phosphorichte Säure bildet in wasserfreiem Zustande, wie man sie durch Verbrennung des Phosphors beim unvollkommenen Zu-

tritt der Luft erhält, ein mehlartiges Pulver, das sich sublimiren läfst, und sich an der Luft von selbst entzündet. In ihrer Verbindung mit Wasser bildet sie im concentrirten Zustande eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, die krystallisiren kann. Beim Erhitzen zersetzt die concentrirte phosphorichte Säure sich ganz auf dieselbe Weise, wie die concentrirte unterphosphorichte Säure, in Phosphorwasserstoffgas und in Phosphorsäure. Wird sie beim Ausschlufs der Luft durch Erhitzen zersetzt, so ist das entweichende Phosphorwasserstoffgas nicht von selbst beim Zutritt der Luft entzündlich; dasselbe ist von grofser Reinheit, und enthält kein eingemengtes Wasserstoffgas. — Erhitzt man indessen die wasserhaltige phosphorichte Säure in einem offenen Porcellantiegel oder in einer Porcellanschale, und nicht in einer Retorte, so entzündet sich das Phosphorwasserstoffgas, so wie es sich durch Zersetzung der Säure bildet.

Die phosphorichte Säure bildet mit den Basen Salze, welche in neutralem Zustande auf ein Atom der Säure zwei Atome einer starken Base enthalten. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich. Die, welche eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, sind zwar nicht alle unlöslich in Wasser, doch lösen sie sich meistentheils schwer darin auf. Von freien Säuren, auch von freier phosphorichter Säure werden indessen fast alle phosphorichtsauren Salze aufgelöst. Man erhält Niederschläge, wenn man die Auflösung eines phosphorichtsauren Alkali's mit einer neutralen Auflösung der meisten Salze der Erden und Metalloxyde vermischt. Sehr häufig indessen ist der Niederschlag nicht sehr bedeutend; wohl aber schlägt sich eine weit gröfsere, oft die ganze Menge des phosphorichtsauren Salzes nieder, wenn das Ganze gekocht wird. Wenn die Auflösung eines alkalischen phosphorichtsauren Salzes sehr verdünnt ist, so entsteht oft gar keine Fällung durch Hinzufügung eines Erdsalzes oder Metalloxydsalzes. Bei langem Stehen indessen, oder durch Aufkochen zeigen sich dann Niederschläge, welche oft sehr bedeutend sein können.

Die phosphorichtsauren Salze enthalten, aufser dem Krystallwasser, noch Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können, und das von ihnen nicht getrennt werden kann, ohne dafs die phosphorichte Säure in ihnen vollständig zerstört wird. Die meisten enthalten von diesem Wasser 2 Atome, einige aber nur 1 Atom.

Alle phosphorichtsauren Salze werden durch Glühen zerstört. Diejenigen neutralen und basischen unterphosphorichtsauren Salze, welche aufser dem Krystallwasser 2 Atome Wasser enthalten, verwandeln sich beim Ausschlufs der Luft geglüht in ᵇphosphorsaure (pyrophosphorsaure) Salze, während sich Wasserstoffgas entwickelt. Bei einigen enthält das beim Glühen entweichende Wasserstoffgas Spuren von Phosphorwasserstoffgas; und das zurückbleibende phosphorsaure

Salz hat ähnliche Eigenschaften wie das, welches beim Glühen der unterphosphorichtsauren Salze zurückbleibt (S. 661). Es hinterläfst auch wie dieses bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen sehr geringen phosphorhaltigen Rückstand. Das aus anderen phosphorichtsauren Salzen durch Glühen erhaltene Wasserstoffgas, besonders aus denen, welche viel Krystallwasser enthalten, ist oft sehr rein, brennt mit reiner blauer Flamme, und giebt keine Spur von einem braunschwarzen oder gelben Niederschlag, wenn es durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von Quecksilberchlorid geleitet wird.

Bei denjenigen phosphorichtsauren Salzen, bei deren Zersetzung durch Glühen beim Ausschlufs der Luft nur ein Atom Wasser zersetzt wird, entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas mit Wasserstoffgas, das sich nicht von selbst bei Berührung mit der Luft entzündet. Es sublimiren sich Spuren von Phosphor und es bleibt dann ein mehr basisches phosphorsaures Salz zurück. Von dieser Art sind namentlich die neutralen Verbindungen der phosphorichten Säure mit dem Bleioxyd, dem Zinnoxyd und dem Manganoxydul.

Werden saure phosphorichtsaure Salze beim Aussshlufs der Luft geglüht, so entweicht dabei ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und von Wasserstoffgas, das sich nicht von selbst beim Zutritt der Luft entzündet.

Beim Glühen der meisten, aber nicht aller phosphorichtsauren Salze beim Ausschlufs der Luft findet, wenn das phosphorichtsaure Salz sich in ein phosphorsaures verwandelt, eine starke Lichterscheinung statt, welche beim Glühen der unterphosphorichtsauren Salze nicht bemerkt werden kann.

Wird die Auflösung eines phosphorichtsauren alkalischen Salzes mit Kalihydrat gekocht, so verwandelt sich dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoffgas in ein phosphorsaures Salz. Es geschieht dies aber nur bei sehr concentrirten Auflösungen; bei verdünnten hingegen ist hierbei keine Wasserstoffgasentwicklung zu bemerken.

Goldchlorid wird von der phosphorichten Säure nicht verändert; auch selbst beim Kochen wird das Gold nicht daraus reducirt. Uebersättigt man aber das Ganze mit Kalihydrat, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller durch Erhitzen ein schwarzer Niederschlag von Goldoxydul erzeugt.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer Auflösung eines phosphorichtsauren Salzes einen weifsen Niederschlag von phosphorichtsaurem Silberoxyd, der aber bald braun und schwarz wird, mit einem Glasstab gedrückt metallischen Silberglanz zeigt, und auch nur aus Silber besteht oder doch nur sehr wenig Phosphor enthält. Eine saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch phosphorichte Säure bald gebräunt und geschwärzt, schneller beim Erhitzen. Chlor-

silber wird durch phosphorichte Säure nicht geändert. Eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch die Auflösung eines phosphorichtsauren Salzes, besonders bei Gegenwart von Chlorammonium und andern Ammoniaksalzen nicht sogleich getrübt, erst nach längerem Erhitzen tritt die Zersetzung ein.

Auch wenn phosphorichte Säure mit Kalihydrat übersättigt ist, man darauf salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak hinzufügt, so entsteht auch durch Kochen sogleich keine Bräunung oder ein schwarzer Niederschlag.

Wird eine grofse Menge einer Quecksilberchloridauflösung zu phosphorichter Säure gesetzt, so entsteht, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich bei längerem Stehen vermehrt und krystallinisch erscheint, besonders wenn er sich langsam gebildet hat. Erhitzen beschleunigt die Erzeugung des Niederschlags sehr, aber selbst durch langes Kochen wird kein metallisches Quecksilber ausgeschieden, wenn die Quecksilberchloridauflösung im Ueberschufs zugegen ist. — Setzt man indessen einen Ueberschufs von phosphorichter Säure zur Auflösung des Quecksilberchlorids, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur auch nur ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, derselbe wird aber durch Kochen grau und in metallisches Quecksilber verwandelt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird durch phosphorichte Säure nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag von phosphorichtsaurem Quecksilberoxyd gefällt, der durch Erhitzen sich sogleich in metallisches Quecksilber verwandelt; auch durch Zusetzen von Ammoniak wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich schwarz, und enthält reducirtes metallisches Quecksilber. — Bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure wird durch phosphorichte Säure in der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung Quecksilberchlorür gebildet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit phosphorichter Säure sogleich einen weifsen Niederschlag von phosphorichtsaurem Quecksilberoxydul, der durch Erhitzen sich sogleich in metallisches Quecksilber verwandelt. Dasselbe geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Uebersättigung mit Ammoniak.

Schwefelsaures Kupferoxyd oder Kupferchlorid werden durch phosphorichte Säure bei gewöhnlicher Temperatur zuerst entfärbt. Aus der Kupferchloridauflösung setzt sich mit der Zeit krystallinisches weifses Kupferchlorür ab; dies geschieht auch bei der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, wenn Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist; die Auflösungen enthalten dann Kupferchlorür. Fällt man die Auflösung eines neutralen phosphorichtsauren Salzes bei

gewöhnlicher Temperatur durch die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, so entsteht ein blauer Niederschlag von phosphorichtsaurem Kupferoxyd. Löst man phosphorichtsaures Kupferoxyd in phosphorichter Säure auf, und kocht die Auflösung, so findet eine Reduction des Kupferoxyds statt; es wird indessen nicht die ganze Masse desselben reducirt. In einer Lösung des phosphorichtsauren Kupferoxyds in Ammoniak indessen findet auch durch Kochen keine Reduction des Kupferoxyds statt.

Auflösungen von Chlorbaryum, von Chlorstrontium oder Chlorcalcium werden durch phosphorichte Säure nicht gefällt. Uebersättigt man die Lösung indessen mit Ammoniak, so entsteht ein dicker voluminöser Niederschlag von phosphorichtsaurer Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde. Die Niederschläge sind nicht unauflöslich in Wasser, und werden, wie dies bei den meisten phosphorichtsauren Salzen der Fall ist, durch langes Stehen oder durch Kochen vollständiger gefällt. Die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Niederschläge sind voluminös; sie sinken aber durch Stehen zusammen. — Die phosphorichtsaure Strontianerde ist von diesen drei Salzen das am wenigsten schwerlösliche.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch phosphorichte Säure nicht getrübt. Auch wenn die Auflösung eines neutralen phosphorichtsauren Alkali's mit schwefelsaurer Magnesia versetzt wird, erhält man noch keinen Niederschlag, oder nur in concentrirten Auflösungen. Kocht man alsdann das Ganze, so entsteht ein Niederschlag, der aber beim Erkalten wieder verschwindet. Die phosphorichtsaure Magnesia ist, obgleich schwerlöslich, das löslichste der phosphorichtsauren Salze, die phosphorichtsauren Alkalien ausgenommen. — Setzt man indessen zu der Lösung Ammoniak, so entsteht ein starker Niederschlag, der auch in einer grofsen Menge von Chlorammonium nicht löslich ist. Auch wenn man vor der Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak Weinsteinsäure hinzugefügt hat, so entsteht der Niederschlag; er erscheint in diesem Falle nur etwas langsamer.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in einer Auflösung der phosphorichten Säure sogleich einen starken Niederschlag von phosphorichtsaurem Bleioxyd, der auch in Essigsäure nicht löslich ist, und selbst von einem grofsen Ueberschufs der phosphorichten Säure fast gar nicht gelöst wird. Von allen phosphorichtsauren Salzen scheint das phosphorichtsaure Bleioxyd das unlöslichste zu sein; es wird daher schon aus sehr verdünnten Auflösungen gefällt.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium wird bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure durch phosphorichte Säure nicht entfärbt; nach Zusatz von saurem kohlensaurem Natron im Ueberschufs findet aber eine Entfärbung statt.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch phosphorichte Säure nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht entfärbt.

Die Auflösung des chromsauren Kali's wird durch phosphorichte Säure nach und nach erst braun, dann grün gefärbt und enthält dann Chromoxyd. Durch Erhitzen wird diese Farbenveränderung sogleich bewirkt. In der grünen Auflösung wird dann durch Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag von Chromoxyd hervorgebracht.

Bei Gegenwart von Zink und Schwefelsäure wird aus der phosphorichten Säure Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Wird die Auflösung der phosphorichten Säure mit schweflichter Säure gekocht, so wird dieselbe zersetzt und entsteht eine starke Trübung von sich ausscheidendem Schwefel, während sich Phosphorsäure bildet.

Durch das Löthrohr können die phosphorichtsauren Salze auf eine ähnliche Weise erkannt werden, wie dies weiter unten bei den phosphorsauren Salzen gezeigt werden wird. Durch die erste Einwirkung der Löthrohrflamme brennen die phosphorichtsauren Salze mit einer Phosphorflamme.

Die phosphorichte Säure zeichnet sich also in ihrer Verbindung mit Wasser dadurch besonders aus, dafs sie im concentrirtesten Zustande beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt und sich in Phosphorsäure verwandelt. Sie ähnelt aber der unterphosphorichten Säure so, dafs beide in ihren Auflösungen schwer zu unterscheiden sind. Das Verhalten gegen übermangansaures Kali oder Jodlösung so wie gegen Magnesiasalze bietet ein Mittel dar, die Säuren zu unterscheiden. Man kann auch die Säuren, wenn man gröfsere Mengen derselben hat, mit einer Auflösung von Baryterdehydrat genau sättigen, und das Ganze im Wasserbade abdampfen. Erhitzt man den trockenen Rückstand in einer kleinen Retorte, so erhält man durch die phosphorichte Säure Wasserstoffgas mit sehr unbedeutenden Spuren von Phosphorwasserstoffgas, das nie selbstentzündlich ist, durch die unterphosphorichte Säure aber selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorsäure. PO^5.

Die wasserfreie Phosphorsäure, wie sie durch Verbrennen des Phosphors in einem Uebermaafs von trockenem Sauerstoffgase oder von trockener atmosphärischer Luft erhalten wird, ist ein flockiges, lockeres Pulver, dem Schnee ähnlich, das sich zu einem kleinen Volumen zusammendrücken läfst, mit der gröfsten Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und zu einem dicken Syrup zerfliefst. Auch in Alkohol ist sie auflöslich. Mit Wasser übergossen, zischt sie und

erwärmt sich stark, indem sie sich auflöst. Durch das Abdampfen der Auflösung kann die Phosphorsäure nicht wieder wasserfrei erhalten werden. — Sie enthält bisweilen phosphorichte Säure, und immer ist sie an der Stelle, wo das Stück des Phosphors im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft verbrannt worden ist, mit amorphem Phosphor gemengt, wodurch sie hier gelbbraun gefärbt wird.

Die Phosphorsäure, welche durch Abdampfen der wässerigen Lösung erhalten wird, bildet einen Syrup, der zu einer krystallinischen Masse erstarren kann. Erhitzt man diesen in einem bedeckten Platintiegel längere Zeit erst bei schwacher und dann bei stärkerer Hitze, doch so, dafs der Tiegel nicht bis zum Glühen gebracht wird, so wird die Säure zuerst eine dicke terpenthinartige Masse; steigert man die Hitze allmälig bis zur anfangenden Rothglühhitze, so erhält man nach dem Erkalten eine glasige Masse, die an der Luft feucht wird und nach und nach zu einem Syrup zerfliefst. Uebergiefst man dieses Glas, ehe es zerflossen ist, mit Wasser, so löst es sich darin unter Knistern auf, das so lange dauert, bis die gänzliche Auflösung der Säure erfolgt ist. Dieses Knistern erfolgt indessen nicht, wenn die Phosphorsäure nur kurze Zeit und nicht hinlänglich geglüht worden ist.

Die stark und anhaltend geglühte Phosphorsäure enthält noch Wasser, aber immer weniger als ein Atom Wasser gegen ein Atom Phosphorsäure.

Wenn die Phosphorsäure von der Dicke eines Syrups in einem offenen Platingefäfse erhitzt wird, so verdampft sie mit einem starken, weifsen, sauer riechenden Rauche, nicht unähnlich wie concentrirte Schwefelsäure, und verflüchtigt sich, wenn sie vollkommen rein ist, ohne Rückstand, aber weit schwerer und bei stärkerer Hitze, als concentrirte Schwefelsäure. Je unreiner die Phosphorsäure ist, desto weniger verflüchtigt sie sich beim Erhitzen, und desto weniger zerfliefst sie nach dem Erkalten an der Luft. Wenn eine Phosphorsäure beim Glühen in offenen Platintiegeln gar nicht raucht, und ein auch nach längerer Zeit nicht zerfliefsliches Glas bildet, das sich auch wenig oder gar nicht in Wasser auflöst, so ist sie mit feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, und das Glas enthält dann kein Wasser.

Die Phosphorsäure greift Porcellan, besonders aber das Glas stark an, wenn man sie in Gefäfsen von diesen Materien schmelzt, oder auch nur in ihrem syrupartigen Zustande lange darin erhitzt, indem sie die Basen aus dem Glase und dem Porcellan, namentlich Alkalien und Kalkerde, auflöst. Sie löst sich dann nicht mehr vollständig auf, es bleibt Kieselsäure ungelöst.

Die reine Phosphorsäure löst sich leicht und vollständig in Wasser und auch in Alkohol auf. Die wässerigen Auflösungen der Phosphorsäure zeigen indessen gegen Reagentien ein so verschiedenes Verhal-

ten, dafs man mehrere Modificationen der Phosphorsäure annehmen mufs. Man unterscheidet deren, nach Th. Graham, bis jetzt besonders drei; es ist aber wahrscheinlich, dafs es noch mehrere giebt. Von diesen drei Modificationen kann die eine in die andere, mit mehr oder weniger Leichtigkeit verwandelt werden. Man nennt diese drei Zustände der Phosphorsäure nach Berzelius ^{a}, ^{b} und ^{c}Phosphorsäure, nach Graham aber Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure, welche letztere die Modification ist, welche in den phosphorsauren Verbindungen enthalten ist, die in der Natur vorkommen, und in welche die anderen Modificationen am leichtesten und schnellsten verwandelt werden können.

^{a}Posphorsäure (Metaphosphorsäure). Unter dieser Modification der Phosphorsäure begreift man bis jetzt mehrere Untermodificationen von Phosphorsäure, die in ihrem Verhalten gegen Basen oft wesentlich von einander abweichen. Aber alle diese haben das Gemeinsame, dafs ihre Auflösungen in Wasser in einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs einen starken weifsen Niederschlag hervorbringen, und dafs sie Salze bilden, in denen vorzugsweise ein Atom der Säure mit einem Atom der Base verbunden ist.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist ^{a}Phosphorsäure. Gegen Reagentien verhält sich die wässerige Auflösung dieser Säure folgendermaafsen:

Chlorbaryum bringt sogleich einen starken Niederschlag hervor. Es gehört ein aufserordentlich grofses Uebermaafs der Säure dazu, um diesen Niederschlag wieder aufzulösen; in einer solchen Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor. — Barytwasser erzeugt schon einen Niederschlag in der Säure, wenn diese auch noch vorwaltet; durch einen Ueberschufs von Barytwasser wird derselbe indessen noch stärker.

Chlorcalcium bringt keinen, oder einen höchst geringen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschufs der Säure vollständig auflöslich ist. Ammoniak erzeugt in dieser Auflösung einen dicken voluminösen Niederschlag. — Kalkwasser bringt in der Auflösung der Säure nicht früher eine Fällung hervor, als bis dasselbe im Ueberschufs hinzugefügt worden ist.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt in der Auflösung der Säure keine Fällung. Wird dieselbe mit Ammoniak übersättigt, und zu der Auflösung Chlorammonium hinzugefügt, so entsteht zwar durch schwefelsaure Magnesia ein Niederschlag, der aber in mehr hinzugefügtem Wasser vollständig auflöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in mehr hinzugefügter Säure auflöslich ist. Durch Sättigung mit

Ammoniak wird der weifse Niederschlag wieder gefällt, aber in einem Uebermaafs von Ammoniak leicht aufgelöst. Auch in Salpetersäure ist derselbe leicht löslich. Läfst man aber diese Auflösung lange stehen, oder bringt man sie zum Kochen, so erhält man durch Sättigung mit Ammoniak entweder einen gelben Niederschlag, oder eine Mengung von einem gelben und weifsen Niederschlag. — Enthält die Phosphorsäure indessen phosphorichte Säure, so zeigt ihre Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd die S. 664 angeführten Reactionen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen starken weifsen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure löslich ist.

Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag; nach langer Zeit entsteht indessen eine geringe Fällung. — Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt ebenfalls keinen Niederschlag; auch nicht durch Sättigung mit Ammoniak.

Salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd bringt sogleich einen starken Niederschlag hervor, der in vieler Salpetersäure auflöslich ist.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Läfst man die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure lange stehen, so verwandelt sie sich nach und nach in ·Phosphorsäure. Schneller geschieht dies durch Kochen. Hat man sie nach längerem Kochen erkalten lassen, so giebt sie keinen Niederschlag mit Eiweifs, und zeigt auch gegen die anderen Reagentien ein anderes Verhalten.

Uebersättigt man indessen die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure mit Kalihydrat, so kann man diese Auflösung lange und anhaltend kochen, ohne dafs die Säure sich in ·Phosphorsäure verwandelt. Uebersättigt man dann die erkaltete Auflösung mit Essigsäure, so erhält man mit Eiweifs sogleich einen starken Niederschlag.

Die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure in Alkohol zeigt ähnliche Reactionen wie die wässerige Auflösung.

Wird die ·Phosphorsäure auf andere Weise dargestellt, so zeigt sie in wässeriger Auflösung oft andere Eigenschaften, als die durch Verbrennen des Phosphors entstandene Säure. Fällt man die Auflösung des amorphen, geschmolzenen, auflöslichen ·phosphorsauren Natrons durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das erhaltene Silbersalz, nachdem es in Wasser suspendirt worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine Säure, in welcher das entstandene Schwefelsilber sehr lange suspendirt bleibt, und sich schwer durch Filtriren abscheiden läfst, die aber nach vollständiger Trennung des Schwefelsilbers sich durch ihr Verhalten gegen Chlorbaryum und salpetersaures Quecksilberoxyd von der Auflösung der

wasserfreien Phosphorsäure unterscheidet, mit der sie in ihrem sonstigen Verhalten übereinstimmt.

Chlorbaryum bringt darin zuerst keinen Niederschlag hervor; nach längerer Zeit nur erfolgt eine flockige Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt sogleich einen weifsen Niederschlag hervor.

Man kann diese Modification der ᵃPhosphorsäure als eine Verbindung von ᵇPhosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure betrachten.

Die Salze der Metaphosphorsäure entstehen durch Schmelzen saurer ᶜphosphorsaurer Salze; namentlich wird das Natronsalz, welches am meisten untersucht worden ist, aus dem sauren phosphorsauren Natron, oder aus dem phosphorsauren Natron-Ammoniak durch Schmelzen gebildet. Sie entstehen auch, wenn man gewöhnliche Phosphorsäure mit einer starken Base im Verhältnifs der Atomgewichte zusammen erhitzt, bis dafs das Wasser der Säure ausgetrieben worden ist. Es hängt nun von der Art und Weise der Erhitzung ab, welche Submodification der Metaphosphorsäure man erhält.

Hat man ein Natronsalz einer flüchtigen Säure mit einem Atomgewicht der Phosphorsäure geschmolzen und das Ganze rasch abgekühlt, oder auf ähnliche Weise das phosphorsaure Natron-Ammoniak (das sogenannte Phosphorsalz, sal microcosmicum) oder das saure phosphorsaure Natron ($NaO + 2HO + PO^5$) behandelt, so erhält man eine durchsichtige Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, zu zerfliefsen anfängt und sich vollständig in Wasser auflöst. Obgleich bei der Umwandlung des sauren phosphorsauren Natrons in das metaphosphorsaure durch Schmelzen keine Säure entweicht, so läfst die Auflösung des geschmolzenen Salzes doch das Lackmuspapier unverändert.

Die Auflösung dieses Salzes, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, giebt zwar mit einer verdünnten und filtrirten Auflösung des Eiweifses keinen Niederschlag, wohl aber einen starken nach einem Zusatze von Essigsäure.

Die Auflösung dieses nicht krystallinischen an der Luft feucht werdenden metaphosphorsauren Natrons (Graham's Salz) giebt mit den Auflösungen vieler neutraler Metalloxydsalze Niederschläge, welche sonderbare und merkwürdige Eigenschaften besitzen, und mit wenigen Ausnahmen in einem Uebermaafs des metaphosphorsauren Salzes auflöslich sind.

Chlorbaryum erzeugt einen voluminösen Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier; er ist vollständig auflöslich im Ueberschufs des metaphosphorsauren Salzes. Ammoniak bringt in dieser Auflösung keine Fällung hervor. Die

Fällung wird nicht ölartig, auch nicht nach längerem Stehen oder durch Kochen. — Barytwasser erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der in Chlorammonium löslich ist.

Chlorcalcium bringt einen voluminösen Niederschlag hervor, der beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur sich als eine dicke ölartige oder terpenthinartige Masse am Boden des Gefäſses ansammelt. Die überstehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Durch Kochen wird die Masse nicht verändert, aber durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. — Durch ein Uebermaaſs des Natronsalzes wird der Niederschlag vollständig aufgelöst; in der Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor.

Schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag, auch nicht durch Kochen. Ist viel von dem Natronsalze hinzugefügt worden, so wird in der Auflösung durch Ammoniak keine Fällung bewirkt; im entgegengesetzten Falle erzeugt Ammoniak einen in Chlorammonium löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt einen dicken voluminösen weiſsen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Auch in einem groſsen Ueberschuſs des Natronsalzes ist er vollständig auflöslich. Die über der Fällung stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Die Fällung wird durch Schütteln nicht ölartig, aber beim Kochen zieht sie sich zusammen, nimmt ein kleines Volumen ein, und wird ganz harzartig; in der Wärme ist sie zähe, läſst sich in Fäden ziehen und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen weiſsen Niederschlag, der durch Schütteln sich als eine dick-ölartige Masse am Boden des Gefäſses absetzt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen dicken weiſsen Niederschlag, der in einem Uebermaaſse des Natronsalzes auflöslich ist. Durch Kochen wird der Niederschlag wie der des Silbersalzes harzig. In diesem Zustande ist er nicht mehr leicht im Natronsalze auflöslich.

Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung.

Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt ebenfalls keine Veränderung. Kupferchlorid hingegen erzeugt einen weiſslich blauen Niederschlag, der in einem Uebermaaſs des Natronsalzes, aber auch des Kupferchlorids, auflöslich ist.

Essigsaures Bleioxyd bringt eine dicke voluminöse Fällung hervor, die in einem Ueberschuſs des Natronsalzes auflöslich ist, und durch Schütteln zusammenballt, aber nicht ölartig, wohl aber beim Stehen etwas harzartig wird.

Schwefelsaures Manganoxydul giebt einen weiſsen Nieder-

schlag, der durch Schütteln zu einer ölartigen Masse wird. In einem Uebermaafs des Natronsalzes ist der Niederschlag auflöslich; Schwefelammonium erzeugt in dieser Auflösung Schwefelmangan.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt keinen Niederschlag. Auch durch Hinzufügung von Ammoniak wird die Flüssigkeit nicht getrübt, aber dadurch dunkelgrün.

Schwefelsaures Zinkoxyd bringt keinen Niederschlag hervor.

Schwefelsaures Kobaltoxyd und Nickeloxyd bewirken keine Veränderung. Hingegen Auflösungen von Chlorkobalt und von Chlornickel geben rothe und weifslich-grüne Niederschläge, die sich beim Umschütteln als schwere ölartige Tropfen von rother und grünlich-weifser Farbe zu Boden setzen. In einem Ueberschufs des Natronsalzes sind die Niederschläge auflöslich.

Salpetersaures Wismuthoxyd bringt, obgleich die Auflösung freie Säure enthält, einen weifsen Niederschlag hervor, der durch Schütteln etwas harzartig, aber nicht ölartig wird. Im Natronsalze ist die Fällung löslich.

Nicht immer gelingt es, diese Modification des metaphosphorsauren Natrons hervorzubringen, und die Bedingungen, die zu seiner Erzeugung nothwendig sind, sind noch nicht gehörig bekannt. Wird das feucht werdende metaphosphorsaure Salz von Neuem geschmolzen, und sehr langsam abgekühlt, oder schmelzt man das phosphorsaure Natron-Ammoniak, und läfst das Geschmolzene langsam abkühlen, so entsteht neben demselben ein krystallisirbares Natronsalz, welches zwar dieselbe procentische Zusammensetzung wie das feucht werdende metaphosphorsaure Natron, aber ganz andere Eigenschaften hat. Es ist nicht durchsichtig oder durchscheinend, sondern undurchsichtig. Aus seiner Auflösung in Wasser erhält man dieses Salz krystallisirt mit 4 Atomen Wasser, während das Graham'sche Salz nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. — Die Säure in diesem Salze ist daher zwar Metaphosphorsäure, aber doch eine andere Submodification, als die des geschmolzenen durchsichtigen, feucht werdenden Natronsalzes. Die Auflösung des Salzes fällt wie die des letzteren Salzes die Auflösung des Eiweifses nicht, wohl aber erzeugt sie wie letztere einen reichlichen weifsen Niederschlag nach Zusetzen von Essigsäure. Die isolirte Säure fällt das Eiweifs sogleich. — Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure dieses Salzes ist die, mit allen Basen auflösliche Verbindungen zu geben, wodurch sie sich wesentlich von allen Modificationen der Phosphorsäure unterscheidet. Durch eine geringe Menge des Natronsalzes kann zwar bisweilen in den Lösungen anderer Salze eine Fällung bewirkt werden, welche in einem Ueberschusse des Natronsalzes auflöslich ist; es hat dies aber wohl seinen Grund darin, dafs das Natronsalz in diesem Fall noch Beimengungen

eines Salzes einer anderen Submodification der Metaphosphorsäure enthält. — Die Salze dieser Säure, selbst das Silberoxydsalz, können krystallisirt erhalten werden. In den krystallisirten Salzen sättigt, wie dies bei allen Submodificationen der Metaphosphorsäure der Fall ist, ein Atom der Säure ein Atom einer starken Base. Die Auflösung des Natronsalzes giebt keine Niederschläge mit den Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, von salpetersaurem Bleioxyd, von Chlorbaryum, von Chlorcalcium, von Chlorstrontium, von schwefelsaurer Magnesia,, von schwefelsaurem Eisenoxydul, von schwefelsaurem Manganoxydul, von schwefelsaurem Zinkoxyd, von schwefelsaurem Kobaltoxyd und von schwefelsaurem Nickeloxyd. In der Lösung des Manganoxydulsalzes kann die Gegenwart des Mangans nicht vermittelst Schwefelammoniums gefunden werden. Mit den Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Quecksilberoxyds giebt die Auflösung des Natronsalzes anfangs keine Trübung; nach längerer Zeit indessen entsteht ein Niederschlag. Auch in der Auflösung des essigsauren Bleioxyds entsteht eine Fällung (Fleitmann und Henneberg). — Die Säure in dieser Submodification der Metaphosphorsäure ist Trimetaphosphorsäure genannt worden, weil sie Doppelverbindungen bildet, in welchen 2 Atome einer Base auf 1 Atom einer andern Base enthalten sind.

Man kann die Säure aus der Auflösung des krystallisirten Silberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas leicht isoliren. Die isolirte Säure, mit kohlensaurem Natron gesättigt, erzeugt das ursprüngliche Natronsalz. Wird sie mit Ammoniak neutralisirt, so kann aus der Auflösung das krystallisirte Silberoxydsalz dargestellt werden.

Aufser diesen Unterarten der Metaphosphorsäure giebt es noch eine merkwürdige Reihe von Verbindungen der Metaphosphorsäure, die schon seit längerer Zeit unter dem Namen der unlöslichen sauren phosphorsauren Salze bekannt sind. Dieselben entstehen durch längeres Erhitzen von Salzen mit freier Phosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 350°. Zu ihrer Darstellung kann man Salze der verschiedensten Art anwenden, Chlormetalle, schwefelsaure, salpetersaure, kohlensaure und chlorsaure Salze.

Diese unlöslichen metaphosphorsauren Salze haben ganz die Zusammensetzung anderer metaphosphorsaurer Salze; sie bestehen aus einem Atom der Säure und einem Atom einer starken Base. Sie lösen sich nur durch Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure und durch Schmelzen in überschüssiger Phosphorsäure auf. Wenn das Ganze dann mit Wasser behandelt wird, so bleibt das metaphosphorsaure Salz aufgelöst. Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze entstehen daher nur, wenn bei der angegebenen Temperatur Salze mit einem nur kleinen Ueberschufs von Phosphorsäure erhitzt werden, das heifst, wenn man

gegen ein Atomgewicht der Base oder eines Salzes derselben etwas mehr als ein Atomgewicht der Phosphorsäure anwendet.

Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen der Phosphorsäure enthalten, je nach den angewandten Basen, verschiedene Submodificationen der Metaphosphorsäure. Die Alkalien geben unlösliche Verbindungen, deren Säure keine Doppelsalze bildet und daher Monometaphosphorsäure genannt werden kann. Bleioxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd geben Verbindungen, welche nach der Zersetzung mit Schwefelnatrium ein unkrystallisirbares, zähes, elastisches Natronsalz geben, das aber eingetrocknet nicht hygroskopisch ist. Kupferoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul geben Verbindungen, deren Säure krystallisirbare Salze und Doppelsalze bildet und Dimetaphosphorsäure genannt werden kann (Fleitmann).

Das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd wird durch Schwefelwasserstoffwasser fast gar nicht angegriffen; durch Schwefelnatrium aber beim Erwärmen zersetzt.

Die Lösung des so erhaltenen dimetaphosphorsauren Natrons wird durch Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganoxydul und Zinkoxyd nicht gefällt, durch Zusatz von Alkohol scheidet sich aber die Verbindung der Dimetaphosphorsäure mit dem Metalloxyd ab, und ist, einmal gebildet, nicht mehr in Wasser löslich.

Salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs bringt einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Chlorcalcium und Chlorbaryum bringen in einer nicht zu verdünnten Auflösung des dimetaphosphorsauren Natrons sogleich einen weifsen Niederschlag hervor.

Das krystallisirte dimetaphosphorsaure Natron wird beim Erhitzen bis 100° wasserfrei, zieht das Wasser aber aus der Luft wieder begierig an und hat dann keine der frühern Eigenschaften verloren. Bei anfangender Glühhitze schmilzt es, und giebt dann bei raschem Abkühlen gewöhnliches amorphes metaphosphorsaures Natron.

Die Lösungen der Salze der verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure geben alle beim Zusatz von Essigsäure mit verdünnten Lösungen von Eiweifs einen dicken Niederschlag.

Alle Arten der Metaphosphorsäure, sowohl in ihren Auflösungen in Wasser, als auch in ihren Verbindungen mit Säuren können auf dieselbe Weise in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden, wie die Pyrophosphorsäure; es wird dies weiter unten ausführlich erörtert werden.

ᵇPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure). Die Salze dieser Modification der Phosphorsäure entstehen durch Glühen von solchen ᶜphosphorsauren Salzen, welche nur zwei Atome feuerbeständiger Base gegen eins der Säure haben; enthalten sie deren drei, so bleibt das

^{c}phosphorsaure Salz unverändert. Man erhält die ^{b}Phosphorsäure am besten, wenn man das ^{b}phosphorsaure Bleioxyd in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Säure verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Chlorbaryum bringt keinen Niederschlag hervor; nach langer Zeit erzeugt sich eine sehr unbedeutende Trübung. Durch Ammoniak entsteht in der Auflösung eine Fällung. — Barytwasser erzeugt einen Niederschlag, der aber in einem Ueberschufs von Pyrophosphorsäure auflöslich ist; die Auflösung giebt mit Ammoniak eine Trübung.

Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak wird dann ein, wiewohl nicht sehr starker Niederschlag erzeugt. — Kalkwasser bringt schon einen Niederschlag hervor, wenn es nicht im Uebermaafs hinzugefügt worden, und die Auflösung noch etwas sauer ist; wird indessen ein Uebermaafs von Pyrophosphorsäure hinzugefügt, so löst sich der Niederschlag auf. Durch Ammoniak wird dann in dieser Auflösung kein Niederschlag erzeugt.

Wird zu der Säure Chlorammonium gesetzt, und sie darauf mit Ammoniak übersättigt, so erzeugt eine Auflösung von schwefesaurer Magnesia zwar einen Niederschlag, der aber in sehr vielem Wasser auflöslich ist. Wird zu dieser Auflösung eine Auflösung von ^{c}phosphorsaurem Natron hinzugefügt, so entsteht sogleich eine Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd giebt gewöhnlich keinen Niederschlag. Durch Sättigung mit Ammoniak wird eine weifse Fällung hervorgebracht, die, wenn die Auflösung der Pyrophosphorsäure etwas lange gestanden hat, oft einen Stich ins Gelbliche hat. — Essigsaures Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der aber durch mehr Pyrophosphorsäure aufgelöst wird. — Das pyrophosphorsaure Silberoxyd ist auflöslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sogleich einen weifsen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bringt, auch nach längerer Zeit, keine Veränderung hervor.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt keinen Niederschlag, aber eine concentrirte Lösung von Eiweifs bewirkt eine Fällung.

Läfst man die Auflösung der Pyrophosphorsäure längere Zeit stehen, so verwandelt sie sich in ^{c}Phosphorsäure. Häufig ist dann die Säure eine Mengung von ^{b} und ^{c}Phosphorsäure. Man erhält dann, nach Hinzufügung von salpetersaurem Silberoxyd und sehr allmäligem Sättigen mit Ammoniak, zuerst einen weifsen und später einen gelben Niederschlag. Schnell geschieht die Umwandlung der Pyrophosphorsäure durch Kochen; nach dem Erkalten giebt sie dann, wenn man

sie durch Ammoniak sättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag.

Von den Salzen der Pyrophosphorsäure sind die mit Alkalien in Wasser löslich, die mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich. Die meisten unlöslichen pyrophosphorsauren Salze sind in einem Uebermaafs einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich und bilden mit letzterem auflösliche Doppelsalze. Mehrere dieser Doppelsalze sind aber auch unlöslich, und die einfachen unlöslichen pyrophosphorsauren Salze enthalten oft, wenn sie durch Fällen vermittelst pyrophosphorsauren Natrons erzeugt worden sind, bedeutende Mengen von diesem Salze.

Das pyrophosphorsaure Salz, welches am leichtesten dargestellt werden kann, und aus welchem man die übrigen pyrophosphorsauren Salze, und auch mittelbar die Pyrophosphorsäure selbst bereitet, ist das pyrophosphorsaure Natron, das durch Glühen des gewöhnlichen krystallisirten 'phosphorsauren Natrons entsteht. Die Auflösung desselben verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs wird durch die Auflösung des Salzes nach dem Zusetzen von Essigsäure keine Fällung bewirkt. Nach langer Zeit indessen erzeugt sich ein Niederschlag durch blofses Stehen. In einer concentrirten Lösung von Eiweifs erzeugt sich nach dem Zusetzen von Essigsäure der Niederschlag sogleich.

Chlorbaryum erzeugt einen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure auflöslich ist. In einem Ueberschufs von hinzugesetztem pyrophosphorsauren Natron ist diese Fällung nicht löslich.

Chlorcalcium bringt in der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons einen Niederschlag hervor, der in einer sehr grofsen Menge von letzterer auflöslich ist. Die klare Auflösung trübt sich aber von selbst beim Stehen, und nach 24 Stunden ist fast alle Kalkerde abgeschieden.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt einen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des pyrophosphorsauren Natrons auflöslich ist. Durch Kochen entsteht aber in dieser Auflösung ein starker Niederschlag, der auch beim Erkalten bleibt. Durch Ammoniak wird in der Auflösung der pyrophosphorsauren Magnesia in pyrophosphorsaurem Natron auch nach langem Stehen keine Fällung erzeugt. — Der Niederschlag der pyrophosphorsauren Magnesia ist auch in einem Ueberschufs von schwefelsaurer Magnesia leicht auflöslich. Durch Kochen wird in dieser Auflösung eine Fällung hervorgebracht, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt sogleich einen weifsen,

in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron nicht ganz unauflöslich ist. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit läfst das Lackmuspapier unverändert und bläut dasselbe nur, wenn ein Ueberschufs des Natronsalzes angewandt worden war.

Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen starken weifsen Niederschlag, der durch einen Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron rothgelb wird und aus einem basischen Salze besteht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist.

Quecksilberchlorid giebt sogleich keine Fällung. Nach längerer Zeit entsteht ein dichter rother Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, der sich beim Erhitzen noch schneller bildet.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt einen weifslichblauen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöslich ist. Die Auflösung ist blau; durch Kalihydrat wird darin ein blauer voluminöser Niederschlag von Kupferoxydhydrat erzeugt, der durch Kochen schwarzbraun wird. Durch einen Zusatz von Ammoniak wird die Lösung noch dunkler blau als sie war. — Auch in einem sehr grofsen Ueberschusse von schwefelsaurem Kupferoxyd löst sich das pyrophosphorsaure Kupferoxyd auf. Durch Erhitzen wird in der Auflösung ein Niederschlag hervorgebracht, der auch beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Essigsaures Bleioxyd bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag hervor, der leicht in pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist.

Schwefelsaures Manganoxydul giebt einen weifsen Niederschlag, der nicht im Ueberschufs des Manganoxydulsalzes, aber wohl im pyrophosphorsauren Natron auflöslich ist. Weder durch Ammoniak, noch selbst, was sehr bemerkenswerth ist, durch Schwefelammonium wird in dieser Auflösung eine Fällung hervorgebracht. Auch bei längerem Stehen scheidet sich durch letzteres Reagens kein Schwefelmangan ab. Kalihydrat aber erzeugt in der Lösung einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt einen weifsen Niederschlag, der in pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist. Kalihydrat bringt darin einen grünlichen Niederschlag hervor; Ammoniak aber färbt die Auflösung nur dunkler. — Auch in einem Ueberschufs der Eisenoxydulauflösung ist das pyrophosphorsaure Eisenoxydul löslich.

Eisenchlorid giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöslich ist; Kalihydrat erzeugt in der fast farblosen Auflösung einen Niederschlag

von Eisenoxydhydrat; Ammoniak indessen macht die Auflösung nur blutroth.

Schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt einen weifsen Niederschlag, der sich in pyrophosphorsaurem Natron auflöst. Die Auflösung wird nicht durch Ammoniak und nicht durch Kochen getrübt. — Auch in einem Ueberschufs der schwefelsauren Zinkoxydauflösung ist der Niederschlag löslich. Durch Kochen wird die Auflösung stark getrübt, die Trübung verschwindet nicht beim Erkalten.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschufs des pyrophosphorsauren Natrons auflöslich ist. Die Auflösung wird durch Erhitzen getrübt, die Trübung verschwindet nicht beim Erkalten.

Schwefelsaures Nickeloxyd erzeugt eine weifslich grüne Fällung, welche leicht im Natronsalze auflöslich ist. Durch Erhitzen wird die Auflösung nicht getrübt. Chlornickel verhält sich ebenso, nur wird die Auflösung des Niederschlags im überschüssigen Natronsalze durch Erhitzen getrübt, und beim Erkalten nicht klar.

Schwefelsaures Kobaltoxyd wird blafsroth gefällt; der Niederschlag ist im Natronsalze leicht auflöslich. Die Auflösung ist roth; durch Erhitzen wird sie vollkommen blau, ohne sich zu trüben; beim Erkalten erhält sie aber die rothe Farbe wieder.

Eine Auflösung von Alaun giebt einen weifsen Niederschlag, der im Natronsalze auflöslich ist. In dieser Auflösung wird durch Ammoniak keine Fällung hervorgebracht. — Auch in überschüssiger Alaunauflösung löst sich der Niederschlag auf.

Salpetersaures Wismuthoxyd bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der im Natronsalze auflöslich ist. Durch Erhitzen entsteht ein Niederschlag.

Die auflöslichen pyrophosphorsauren Salze, namentlich das pyrophosphorsaure Natron, erhalten sich in der wässerigen Auflösung unverändert, und weder durch Kochen, noch durch langes, selbst Jahre langes Stehen wird die Säure darin in ·Phosphorsäure verwandelt. Auch durch einen Ueberschufs von Alkali wird keine Veränderung bewirkt; man kann die Auflösungen der pyrophosphorsauren Salze mit kohlensaurem Alkali selbst bis zur Trocknifs abdampfen, ohne dafs sich ·Phosphorsäure bildet. Kocht man unlösliche pyrophosphorsaure Salze mit einer Auflösung von Kalihydrat, so wird ihnen unveränderte Pyrophosphorsäure entzogen. — Die Pyrophosphorsäure wird aber in ·Phosphorsäure übergeführt, wenn man die Lösung des pyrophosphorsauren Natrons mit einer Lösung von Kalihydrat versetzt, und das Ganze bis zur Trocknifs abdampf. Auch durch Schmelzen mit einem Ueberschufs von den Hydraten oder den Carbonaten der

Alkalien wird die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in ᶜPhosphorsäure bewirkt, aber zur vollkommenen Umwandlung ist es nothwendig, dafs das pyrophosphorsaure Salz durch Schmelzen mit den Alkalien vollständig zersetzt werde. Dies geschieht bei den Erdsalzen, namentlich bei dem Kalkerdesalze, Baryterdesalze und selbst bei dem Magnesiasalze nicht vollständig. — Durch Kochen von Lösungen von kohlensaurem Alkali mit pyrophosphorsaurer Kalkerde findet nur eine sehr unvollständige, und bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Zersetzung statt.

Durch Säuren wird die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in ihren Salzen in ᶜPhosphorsäure schon in den Auflösungen bewirkt. Versetzt man die auflöslichen alkalischen Salze bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure, oder löst die unlöslichen pyrophosphorsauren Salze kalt in dieser Säure auf, so ist in den Auflösungen noch Pyrophosphorsäure enthalten; durch Kochen aber, so wie durch langes Stehen entsteht ᶜPhosphorsäure. Eben so wirkt Chlorwasserstoffsäure. Es ist aber schwer, die letzten Spuren der Pyrophosphorsäure auf diese Weise in ᶜPhosphorsäure zu verwandeln. Je stärker die angewandte Säure, je concentrirter die Lösungen sind, und je länger sie erhitzt werden, um so vollständiger geschieht die Umwandlung. Am besten und vollständigsten gelingt sie daher durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Es giebt noch eine zweite Modification der Pyrophosphorsäure, welche Salze bildet, die in Wasser und auch in Säuren unlöslich sind. Sie ähneln den unlöslichen metaphosphorsauren Salzen (S. 674) und werden auch auf eine ähnliche Weise, wie diese, erzeugt, nämlich durch Erhitzen von Salzen mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure. Die Temperatur darf nur nicht 300° C. erreichen, denn sonst bilden sich metaphosphorsaure Salze. Aus dem unlöslichen pyrophosphorsauren Kupferoxyd läfst sich die Pyrophosphorsäure leicht durch Schwefelwasserstoffgas isoliren.

ᶜPhosphorsäure (gewöhnliche Phosphorsäure). Nur diese Modification der Säure findet sich in der Natur und kommt bei Untersuchungen am häufigsten vor. Alle Modificationen der Säuren ᵃ und ᵇ lassen sich leicht in diese verwandeln (S. 675 und S. 679).

Die Auflösung der Phosphorsäure verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Chlorbaryum erzeugt nur eine unbedeutende Trübung; durch Zusetzen von Ammoiak entsteht aber sogleich ein starker Niederschlag. — Barytwasser bringt schon eine Fällung hervor, wenn die Flüssigkeit auch noch sauer ist. — Durch kohlensaure Baryterde wird bei gewöhnlicher Temperatur die Phosphorsäure nicht vollständig aus ihrer Auflösung abgeschieden. Die nach mehreren Tagen

abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch phosphorsaure Baryterde aufgelöst in Phosphorsäure. Auch beim Kochen mit der kohlensauren Baryterde wird die Phosphorsäure nicht vollständig abgeschieden. — Versezt man aber eine Lösung von Phosphorsäure mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt das Ganze mit Wasser, und behandelt es mit kohlensaurer Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur, so ist nach 24 oder 48 Stunden die Phosphorsäure so vollständig abgeschieden, daſs man keine Spur davon in der abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks auffinden kann. Löst man daher ein phosphorsaures Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden. Die Base, welche mit derselben verbunden war, bleibt aufgelöst, wenn sie eine starke ist; sie wird aber gemeinschaftlich mit der Phosphorsäure gefällt, wenn sie zu den schwächeren gehört, und aus den Auflösungen ihrer anderen Salze durch kohlensaure Baryterde niedergeschlagen werden kann.

Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak aber entsteht sogleich eine starke Fällung. — In einer Lösung von schwefelsaurer Kalkerde entsteht auch nach langem Stehen keine Trübung. — Kalkwasser erzeugt einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit auch noch etwas sauer ist; er verschwindet jedoch durch mehr Phosphorsäure.

Wird zu der Säure Chlorammonium gesetzt, und sie darauf mit Ammoniak übersättigt, so erzeugt eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia eine Fällung. Die kleinsten Quantitäten Phosphorsäure kann man auf diese Weise abscheiden, wenn man zu der Lösung $\frac{1}{4}$ ihres Volums Ammoniak und eben so viel Alkohol hinzufügt. Es muſs aber eine hinreichende Menge von Ammoniaksalzen vorhanden sein, daſs nicht Magnesiahydrat gefällt wird. Die Fällung der Phosphorsäure ist dann nach einiger Zeit so gut als vollständig. Der Niederschlag ist krystallinisch, und setzt sich zum Theil an den inneren Wänden des Glases ab. Reibt man dieselben mit einem Glasstabe, nachdem man so eben die Flüssigkeiten im verdünnten Zustande vermischt hat, so werden die geriebenen Stellen durch das Absetzen des Niederschlages sichtbar.

Salpetersaures Silberoxyd giebt nach Sättigung mit Ammoniak einen gelben, in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Essigsaures Silberoxyd giebt schon ohne Sättigung mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, der aber in mehr hinzugefügter Phosphorsäure löslich ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sogleich einen starken weiſsen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen starken weifsen Niederschlag, der in vieler Salpetersäure löslich ist, und beim Stehen krystallinisch wird.

Durch Quecksilberchlorid entsteht keine Veränderung.

In einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt keine Fällung, auch nicht nach langem Stehen. Auch eine concentrirte Lösung des Eiweifs wird nicht durch ^{c}Phosphorsäure gefällt.

Wird die concentrirte Auflösung der Phosphorsäure längere Zeit gelinde erhitzt, so dafs sich noch nichts von ihr verflüchtigt hat, und sie nach dem Erkalten zu einem sehr dicken Syrup erstarrt ist, so giebt sie nach ihrer Auflösung in Wasser mit verdünntem Eiweifs wie auch mit Chlorbaryuum keinen Niederschlag, und bringt nach Sättigung mit Ammoniak in salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag hervor. Die ^{c}Phosphorsäure ist also durch das Erhitzen in ^{b}Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure) verwandelt worden.

Erhitzt man darauf die Säure noch stärker, so dafs sie schon sich stark zu verflüchtigen anfängt, so giebt ihre Auflösung in Wasser mit Eiweifs wie auch mit Chlorbaryum sogleich einen starken Niederschlag, selbst wenn sie sehr verdünnt ist. Nach der Sättigung mit Ammoniak giebt die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Die Phosphorsäure ist also durch starkes Glühen in ^{a}Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) verwandelt worden, und zwar, wie es scheint, in dieselbe Submodification, die durch das Verbrennen des Phosphors entsteht.

Bei einem gewissen schnellen Erhitzen kann man dagegen eine Säure erhalten, deren wässerige Auflösung mit Eiweifs einen starken, hingegen mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, und nach der Sättigung mit Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd eine weifse Fällung giebt, in welcher man deutlich nach einiger Zeit eine gelbe Einmengung bemerken kann. Es scheint sich in diesem Falle die Säure zu bilden, die man aus dem metaphosphorsauren Silberoxyd abscheiden kann, gemengt mit etwas unzersetzter ^{c}Phosphorsäure.

Von den Salzen der Phosphorsäure sind die mit Alkalien löslich, die mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlöslich, in Säuren und auch in freier Phosphorsäure dagegen löslich. Es giebt aber auch in Wasser unlösliche Doppelsalze von phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren Erden. Das bekannteste von diesen ist die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Aber von ähnlicher Zusammensetzung und von ähnlicher Unlöslichkeit in Wasser können ganz analoge Doppelsalze von Kali und Natron, so wie auch selbst von Lithion so-

wohl mit Magnesia als auch mit Kalkerde gebildet werden. Wenn phosphorsaure Kalkerde oder Magnesia mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden, so bilden sich diese Doppelsalze. Je höher indessen die Temperatur beim Schmelzen gesteigert wird, und je gröfser der Ueberschufs des kohlensauren Alkalis ist, um so mehr wird von der phosphorsauren Erde zersetzt. Bei der phosphorsauren Magnesia kann, wenn man einen Ueberschufs des leicht schmelzbaren kohlensauren Kali- Natrons anwendet, bei sehr hoher Temperatur eine vollständige Zersetzung statt finden, nicht aber bei der phosphorsauren Kalkerde. — Die phosphorsaure Strontianerde wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ebenfalls nur theilweise zerzersetzt, die phosphorsaure Baryterde dagegen fast vollständig.

Wird phosphorsaure Kalkerde mit Kalihydrat geschmolzen, so löst sie sich beim Glühen vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Behandelt man aber die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt die phosphorsaure Kalkerde fast vollständig ungelöst zurück, und die Lösung des Kalis enthält nur eine sehr geringe Menge von Phosphorsäure.

Die unlöslichen phosphorsauren Salze bilden bisweilen mit den Salzen anderer Säuren unlösliche Doppelsalze, welche schwer zu zersetzen sind. Es ist dies namentlich der Fall mit kohlensauren Salzen. Verbindungen dieser Art entstehen, wenn man die phosphorsauren alkalischen Erden oder die phosphorsaure Magnesia mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali kocht. Diese Doppelverbindungen, namentlich die von phosphorsaurer und von kohlensaurer Kalkerde, die von ähnlicher Art ist, wie die, welche wir in den Knochen antreffen, widerstehen der Zersetzung durch Lösungen von kohlensaurem Alkali. Die phosphorsaure Kalkerde in frisch bereitetem nicht geglühtem Zustande wird aber in weit gröfserer Menge durch eine Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, als durch Schmelzen mit dem kohlensauren Alkali. Wendet man die Lösung des kohlensauren Alkalis bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aber bei Kochhitze an, so findet eine fast vollständige Zersetzung statt. Daher wirkt auch eine Lösung von phosphorsaurem Natron auf kohlensaure Kalkerde bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht ein.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit anderen Metalloxyden, namentlich die mit Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd und Eisenoxyd geben, mit kohlensauren Alkalien behandelt, keine unlöslichen Doppelverbindungen. Werden sie mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, so bleibt beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser das Metalloxyd frei von jeder Spur von Phosphorsäure ungelöst zurück.

Die Phosporsäure sättigt drei Atome Base, aber häufig wird in diesen Salzen ein Atom der feuerbeständigen Base durch ein Atom

Wasser ersetzt. Diese Salze gehen durch das Glühen in pyrophosphorsaure Salze über. Wenn aber in den ᶜphosphorsauren Salzen zwei Atome der feuerbeständigen Base durch zwei Atome Wasser ersetzt sind (saure phosphorsaure Salze), so erhält man durch Glühen metaphosphorsaure Salze. Sind jedoch in dem phosphorsauren Salze drei Atome einer feuerbeständigen Base enthalten, so bleibt das Salz nach dem Glühen ein ᶜphosphorsaures. In diesem Falle ist aber das dritte Atom der Base gewöhnlich mit minderer Verwandtschaft gebunden, als die beiden andern, und ist das Salz ein auflösliches alkalisches, so wird in der Auflösung allmälig schon durch die Kohlensäure der Luft ein Atom der feuerbeständigen Base ausgeschieden und durch ein Atom Wasser ersetzt.

Wie sich die Auflösung eines phosphorsauren Salzes (namentlich des Natronsalzes, welches zwei Atome Natron und ein Atom Wasser enthält, und das von allen phosphorsauren Salzen das wichtigste ist) gegen die Salze der verschiedenen Basen verhält, ist im Vorhergehenden ausführlich erörtert worden.

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs wird durch die Auflösung des Salzes, auch nach dem Zusetzen von Essigsäure, keine Fällung bewirkt. Auch concentrirtes Eiweifs erzeugt keinen Niederschlag.

Die phosphorsauren Verbindungen, in welchen oft die Gegenwart der Phosphorsäure, besonders wenn dieselbe sich nur in geringer Menge darin findet, schwer zu entdecken ist, lassen sich noch durch folgende Mittel erkennen.

Setzt man zu einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak so viel Salpetersäure, dafs der anfangs entstandene Niederschlag verschwindet, und darauf auch nur eine höchst geringe Menge der Lösung einer phosphorsauren Verbindung, so wird die Flüssigkeit gelb und setzt selbst bei den geringsten Mengen von Phosphorsäure einen gelben, harten krystallinischen Niederschlag ab, der aus Molybdänsäure besteht, verbunden mit nicht sehr bedeutenden Mengen von Ammoniak und Phosphorsäure. Ist die phosphorsaure Verbindung in Wasser unlöslich, so wird sie in ihrer Auflösung in Säuren, namentlich in Salpetersäure angewandt. Durch längeres Erhitzen wird die Fällung beschleunigt. Man mufs sich dann aber vorher überzeugen, dafs die mit Salpetersäure versetzte Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks für sich erhitzt, nicht trübe wird; enthält sie eine hinreichende Menge von salpetersaurem Ammoniak und von Salpetersäure, so bleibt sie beim Erhitzen klar. Der gelbe Niederschlag ist in Ammoniak auflöslich, so wie auch in einem Uebermaafs des phosphorsauren Salzes. Deshalb werden auf diese Weise gerade leicht geringe Mengen von Phosphorsäure aufgefunden, während gröfsere Mengen

derselben sich der Wahrnehmung entziehen können, wenn man nicht eine sehr grofse Menge des in Salpetersäure gelösten molybdänsauren Salzes anwendet. Die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure verringert die Empfindlichkeit der Methode, wenn auch in geringem Maafse. — Dieses Reagens für die Phosphorsäure, das von Svanberg und Struve angegeben worden ist, scheint das empfindlichste zu sein, denn durch dasselbe können so kleine Mengen aufgefunden werden, wie dies durch andere Mittel nicht möglich ist.

Man kann deutlich den gelben Niederschlag erkennen, wenn er auch aus einer gefärbten Flüssigkeit gefällt wird, wie z. B. aus einer salpetersauren Auflösung von phosphorsaurem Kupferoxyd, oder aus sauren Auflösungen anderer gefärbter phosphorsaurer Oxyde.

Es kann sich aber auch aus einer mit Salpetersäure versetzten Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks durch längeres Stehen ein gelber krystallinischer Niederschlag abscheiden, der gar keine Phosphorsäure enthält. Ferner kann durch eine nur sehr geringe Menge gelöster Kieselsäure, besonders bei Gegenwart von viel Chlorammonium, die salpetersaure Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks gelb gefärbt und beim Erhitzen gefällt werden. Wenn man daher erst nach längerer Zeit einen gelben Niederschlag erhalten hat, so mufs derselbe auf Phosphorsäure untersucht werden. Man wäscht ihn zu diesem Zwecke mit einer möglichst geringen Menge der Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure aus, bis andere etwa vorhandene gelöste Substanzen vollständig entfernt sind, löst ihn darauf in wenig Ammoniak auf und versetzt diese Auflösung mit etwas Magnesiasalz (S. 681). Wird ein dadurch entstandener Niederschlag beim Betupfen mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelb, so ist Phosphorsäure vorhanden. Bei Gegenwart von Arseniksäure wird bei demselben Verfahren der Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd braun gefärbt werden.

Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs nur cPhosphorsäure und die Salze derselben diese Reaction hervorbringen können. Die anderen Modificationen der Phosphorsäure geben mit dem molybdänsauren Ammoniak nur dann den gelben Niederschlag, wenn sie durch die hinzugesetzte Salpetersäure in cPhosphorsäure verwandelt werden.

Keine andere Säure, aufser noch Arseniksäure, zeigt gegen das molybdänsaure Ammoniak ein ähnliches Verhalten. Die Arseniksäure ist aber selbst in kleinen Mengen leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden.

Um in äufserst kleinen Mengen phosphorsaurer Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure wahrzunehmen, ist folgende Methode empfohlen worden: Man legt auf den Boden einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre etwas metallisches Kalium oder

Natrium, und darauf die kleine Menge der auf Phosphorsäure zu untersuchenden Verbindung, von welcher man selbst nur ein halbes Milligramm anzuwenden braucht, die aber ganz trocken sein mufs. Man erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Glühen, wobei das Kalium oder Natrium die Phosphorsäure zu Phosphormetall reducirt. Der Ueberschufs des angewandten Kaliums oder Natriums wird durch etwas Quecksilber fortgenommen, welches man nach dem Erkalten in die kleine Glasröhre bringt, und bald darauf abgiefst. Darauf bläst man durch eine feine Röhre behutsam auf die Masse in der Glasröhre, um sie durch die ausgeathmete Luft zu befeuchten. Wenn sie dann herausgenommen wird, riecht sie stark und charakteristisch nach Phosphorwasserstoffgas (Thénard und Vauquelin). — Diese Methode, welche oft ein zweideutiges Resultat giebt, ist indessen durch die so eben erwähnte, vermittelst der Molybdänsäure die Phosphorsäure zu entdecken, ganz entbehrlich geworden.

Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Base, mit welcher die Phosphorsäure verbunden ist, feuerbeständig ist. Auch aus den sauren phosphorsauren Salzen mit feuerbeständiger Base wird durch Glühen keine Phosphorsäure verflüchtigt. Die meisten von ihnen sind bei höherer Temperatur schmelzbar, besonders die sauren phosphorsauren Verbindungen. Wie die Modificationen der Phosphorsäure durch Glühen und Schmelzen gebildet werden, ist im Vorhergehenden erörtert worden. Während die nicht geglühten phosphorsauren Salze, welche in Wasser unlöslich sind, sich in Säuren auflösen, widerstehen einige metaphosphorsaure und einige pyrophosphorsaure Salze der Einwirkung der Säuren und sind in ihnen unlöslich. Durch Schmelzen mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali werden die in Wasser und in Säuren unlöslichen phosphorsauren Salze meistentheils zersetzt; jede Modification der Säure wird dadurch in Phosphorsäure verwandelt, und an das Alkali gebunden, während in den meisten Fällen die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Base ausgeschieden wird.

Sehr viele phosphorsaure Salze werden beim Glühen durch Kohle und durch Wasserstoffgas zersetzt, besonders solche, deren Basen dadurch reducirt werden. Es bildet sich dann in manchen Fällen ein Phosphormetall, in andern hingegen, besonders wenn ein Ueberschufs von Phosphorsäure zugegen ist, wird Phosphor sublimirt. Die neutralen und basischen Verbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt, wenn nicht Kieselsäure oder eine andere feuerbeständige Säure hinzugefügt worden ist, welche die Base bindet und die Phosphorsäure frei macht.

Bei qualitativen Untersuchungen kann man sich zur Nachweisung der Phosphorsäure besonders der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, der Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, vermischt mit

der 3fachen Menge Chlorammoniums, und der Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure bedienen.

Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd nur in solchen Auflösungen, die neutral sind oder sauer nur durch eine schwache Säure, wie Essigsäure, und die keine andere Verbindungen enthalten, welche durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden, wie z. B. Chlorverbindungen. Enthält eine Lösung neben Phosphorsäure Chlorwasserstoffsäure, oder Schwefelwasserstoff, so setzt man zu der sauren Lösung einen nicht zu geringen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt den dadurch entstandenen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat nach Hinzufügung einiger Tropfen essigsauren Natrons sehr vorsichtig mit Ammoniak, ohne es alkalisch zu machen. Es entsteht dann der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, schon wenn die Lösung noch schwach sauer ist, und verschwindet nicht sogleich durch etwas mehr Ammoniak. Enthielt die Lösung eine sehr grofse Menge von Salpetersäure, so erhält man den gelben Niederschlag nicht, weil derselbe in einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak etwas auflöslich ist. — Zur Nachweisung der Phosphorsäure in den Verbindungen derselben mit den alkalischen Erden und der Magnesia kann man die Substanz in möglichst wenig Salpetersäure auflösen, salpetersaures Silberoxyd hinzufügen, und nach Zusatz von etwas essigsaurem Natron annähernd durch Ammoniak neutralisiren. Durch einen Ueberschufs von Ammoniak verschwindet die gelbe Farbe, indem dieselbe unlösliche Verbindung gebildet wird, welche bei Abwesenheit von salpetersaurem Silberoxyd durch Ammoniak aus der sauren Auflösung gefällt werden würde.

Bei festen Substanzen gelingt die Nachweisung der Phosphorsäure häufig dadurch, dafs man sie fein gepulvert mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet, wodurch sie gelb gefärbt werden, wenn Phosphorsäure vorhanden ist. Dies ist der Fall sowohl bei löslichen Substanzen, wie beim phosphorsauren Natron, als bei unlöslichen, wie bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, der Magnesia, dem Zinkoxyd und dem Manganoxydul. Das grüne phosphorsaure Kupferoxyd wird auf diese Weise behandelt, zwar auch gelb, jedoch erst nach einiger Zeit, und die Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd, Thonerde und Bleioxyd werden durch salpetersaures Silberoxyd gar nicht verändert.

Zur Prüfung mit Magnesiasalz (S. 681) mufs die Phosphorsäure in einer ammoniakalischen Auflösung enthalten sein. Es dürfen von den Basen also nur solche vorhanden sein, die für sich oder doch nach Zusatz von Weinsteinsäure auch bei Gegewart von Phosphor-

säure in Ammoniak auflöslich sind. Mufs man, wie beim Vorhandensein von Thonerde oder Eisenoxyd, Weinsteinsäure anwenden, so setzt man diese zu der klaren sauren Lösung der Substanz, und übersättigt erst dann mit Ammoniak. Statt der Weinsteinsäure Citronensäure zu gebrauchen, ist zu verwerfen. Wenn sehr viele Thonerde vorhanden ist, entsteht bei nur sehr geringen Mengen von Phosphorsäure der Niederschlag durch Magnesiasalz gar nicht, und auch bei gröfsern Mengen derselben nicht so schnell, als bei Abwesenheit von Thonerde. — Es ist anzurathen, in einem erhaltenen Niederschlag die Phosphorsäure durch Betupfen mit salpetersaurem Silberoxyd nachzuweisen.

Die Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure kann in den meisten Fällen zur Nachweisung der Phosphorsäure angewendet werden, da die zu prüfende Substanz in Salpetersäure gelöst werden darf. Die zu beobachtenden Vorsichtsmaafsregeln sind schon oben angeführt. Wenn eine Substanz in Salpetersäure unlöslich ist, so erhält man doch nach dem Schmelzen der Substanz mit kohlensaurem Alkali, wenn nöthig, unter Zusatz von Salpeter, durch Behandluug der geschmolzenen Masse mit Salpetersäure meistens eine Lösung, welche die vorhandene Phosphorsäure enthält.

In vielen Fällen, besonders wenn es sich um die Nachweisung geringer Mengen von Phosphorsäure handelt, ist es nothwendig oder doch zweckmäfsig, zuvor aus der Lösung die Basen zu entfernen, welche sich auf eine einfache Weise frei von Phosphorsäure daraus abscheiden lassen. Der Weg, welchen man hierzu einzuschlagen hat, richtet sich nach der Natur der vorhandenen Basen. Diejenigen, welche aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff oder aus einer neutralen durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, lassen sich auf diese Weise von der Phosphorsäure trennen. Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs man bei Anwendung von Schwefelammonium nur dann einen phosphorsäurefreien Niederschlag erhält, wenn keine Basen vorhanden sind, welche mit Phosphorsäure in Wasser unlösliche Verbindungen bilden und durch Schwefelammonium nicht in Schwefelmetalle übergeführt werden, wie z. B. Thonerde oder Kalkerde. Durch Kochen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat können die meisten Basen, welche darin unlöslich sind, wie Eisenoxyd und Megnesia, besonders wenn sie vorher in einer Säure aufgelöst waren, von dem bei weitem gröfsten Theile der Phosphorsäure abgeschieden werden. Die phosphorsauren alkalischen Erden werden auf diese Weise nicht zersetzt (S 683). Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird ebenfalls den meisten Basen die Phosphorsäure entzogen. Das Verhalten der phosphorsauren alkalischen Erden und der phosphorsauren Magnesia ist S. 683 ange-

geben. Durch Schwefelsäure läfst sich die Baryterde und unter Zusatz von Alkohol auch die Strontianerde, das Bleioxyd und die Kalkerde von der Phosphorsäure trennen. Durch Oxalsäure läfst sich die Kalkerde aus der Auflösung der phosphorsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure nach Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Natron abscheiden. Die Thonerde läfst sich durch keines dieser Mittel von der Phosphorsäure trennen. Man kann die Thonerde zwar aus der Auflösung der phosphorsauren Thonerde in Kalihydrat durch eine Lösung von kieselsaurem Kali abscheiden, doch ist dies nicht zu empfehlen.

Statt die Basen aus einer Lösung zu entfernen, kann man sehr häufig zweckmäfsig die Phosphorsäure in eine unlösliche Verbindung überführen. Dies kann geschehen durch die Auflösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure, wie schon S. 684 angegeben ist. Ferner läfst sich durch Eindampfen der chlorfreien Lösung mit metallischem Zinn oder Quecksilber und Salpetersäure, so wie durch Kochen der möglichst neutralisirten Lösung mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron die Phosphorsäure von starken Basen trennen. Diese Methoden, so wie noch einige andere, sind in dem zweiten Theile dieses Werkes ausführlich beschrieben.

Enthält eine Lösung von ᶜPhosphorsäure kleine Mengen von Pyrophosphorsäure, so können diese nur entdeckt werden, wenn man die Lösung mit Ammoniak übersättigt, schwefelsaure Magnesia und salpetersaures Ammoniak hinzufügt, und auf diese Weise die ᶜPhosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abscheidet. Zu der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit setzt man salpetersaures Silberoxyd, und neutralisirt hierauf sehr vorsichtig mit Salpetersäure. Wenn die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Pyrophosphorsäure sehr gering ist, so bemerkt man bei der Neutralisation anfangs keine Veränderung; bei einiger Aufmerksamkeit entdeckt man nach kurzer Zeit eine geringe weifse Trübung und es scheiden sich später weifse Flocken von pyrophosphorsaurem Silberoxyd aus. Will man in einem unlöslichen ᶜphosphorsauren Salze eine Einmengung von pyrophosphorsaurem Salze finden, so löst man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Salpetersäure auf, entfernt auf irgend eine Weise die Base, und verfährt dann auf ähnliche Weise. Jede Temperaturerhöhung mufs hierbei vermieden werden, und die Untersuchung mufs keine Unterbrechung erleiden, weil in der salpetersauren Lösung die Pyrophosphorsäure auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in ᶜPhosphorsäure übergeht.

Durch Glühen der phosphorsauren Salze mit Chlorammonium werden dieselben nur wenig verändert. Phosphorsaure Kalkerde wird gar nicht dadurch zersetzt; phosphorsaures Natron nur in einem sehr

geringen Grade; es bildet sich etwas Chlornatrium und etwas metaphosphorsaures Natron.

Durch das Löthrohr läfst sich die Phosphorsäure in den festen phosphorsauren Verbindungen nach Berzelius auf folgende Weise entdecken: Man schmelzt etwas von der zu untersuchenden Verbindung mit Borsäure auf Kohle zusammen, und schiebt, nachdem das Aufblähen aufgehört hat, ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht von Eisen so in die Kugel, dafs er zu beiden Seiten aus derselben hervorragt; darauf erhitzt man dieselbe stark mit der innern Flamme. Die erhaltene Perle wird nach dem Erkalten von der Kohle genommen und auf dem Ambofs, mit Papier bedeckt, durch einen leichten Hammerschlag zerschlagen; hierbei scheidet sich das entstandene Phosphoreisen als ein rundes metallisches Korn ab, das magnetisch und spröde ist, und bei stärkeren Hammerschlägen zerspringt. Auf diese Weise kann aber ein kleiner Gehalt von Phosphorsäure in der zu untersuchenden Substanz nicht gefunden werden; auch ist es gut, wenn diese keine Schwefelsäure, Arseniksäure oder solche Metalloxyde enthält, die vom Eisen reducirt werden, weil man dann ebenfalls spröde, schmelzbare, dem Phosphoreisen in mancher Hinsicht ähnliche Kügelchen erhalten könnte. Wenn indessen die Substanz längere Zeit mit Borsäure geschmolzen worden ist, so hat diese sowohl die Schwefelsäure, als auch die Arseniksäure als arsenichte Säure verjagt. Diese Methode erfordert indessen einige Uebung im Gebrauch des Löthrohrs, und sie geräth oft nicht; wenigstens ist sie nicht Anfängern zu empfehlen.

Sie gelingt am besten auf die Weise, dafs man um eine feine Nähnadel Klaviersaitendraht (N. 9 bis N. 10) in ungefähr drei Windungen windet, diese dann benetzt und in pulverförmige Borsäure taucht, so dafs sie nur eben davon bedeckt werden, denn die Anwendung einer zu grofsen Menge von Borsäure mufs verhütet werden. Wenn man das Ganze zusammen geschmelzt hat, so bringt man an die erhaltene Kugel den Körper, der auf Phosphorsäure untersucht werden soll, und schmelzt ihn in der inneren Flamme des Löthrohrs damit zusammen. Man schlägt dann vorsichtig auf den Ambofs die Schlacke ab. Bei sehr geringen Mengen von Phosphorsäure werden wenigstens die Windungen des Drathes an einander gelöthet sein (Ascherson).

Phosphorsäure, phosphorsaure Salze und phosphorsäurehaltige Mineralien, wenn sie zugleich nicht auch viel Natron enthalten, bringen theils für sich, theils mit Schwefelsäure befeuchtet, eine blaugrüne Färbung in der äufseren Löthrohrflamme hervor. Diese Reaction, welche Fuchs angegeben hat, ist so sicher, dafs man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen von Phosphorsäure in Mineralien entdecken kann, wenn man solche in gepulvertem Zustand mit Schwe-

felsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr eines Platindrahtes streicht, und mit der Spitze der blauen Löthrohrflamme erhitzt. Enthalten die Salze Wasser, so mufs man dasselbe erst auf Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hülfe der Löthrohrflamme entfernen, und hierauf diese entwässerte Probe pulvern, mit Schwefelsäure befeuchten, und auf Platindraht der blauen Löthrohrflamme aussetzen. Enthält die Verbindung Natron, so wird während der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äufsere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später aber erfolgt eine röthlichgelbe Farbe von Natron. Da die bläulich grüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so mufs man, so wie man die Probe der Spitze der blauen Flamme nähert, von dieser Zeit an sogleich beobachten, ob die äufsere Flamme bläulich grün gefärbt wird oder nicht. — Phosphorsaures Bleioxyd, auch das in der Natur vorkommende, färbt für sich den äufsern Saum der vom Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün (Plattner).

Das phosphorsaure Bleioxyd hat eine Eigenschaft, wodurch es durch das Löthrohr leicht erkannt werden kann. Es schmilzt auf Kohle im Oxydationsfeuer zu einer Kugel, die beim Erkalten eine ganz krystallinische Oberfläche annimmt. Auch in der inneren Flamme geschmolzen, erhält man, indem die Kohle mit etwas gelbem Bleirauch beschlägt, eine beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Kugel. In dem Augenblicke, in welchem die Kugel krystallisirt, glüht sie gelinde auf. Enthält das phosphorsaure Bleioxyd zugleich Arseniksäure, so schmilzt es im Oxydationsfeuer ebenfalls zu einer krystallinischen Perle, im Reductionsfeuer bemerkt man aber Arsenikgeruch und eine Ausscheidung von metallischem Blei. Reines arseniksaures Bleioxyd schmilzt auf Kohle schwerer als phorphorsaures Bleioxyd, und wird dann unter starkem Arsenikgeruch zu einer Menge von Bleikügelchen reducirt.

Die Auffindung und die Unterscheidung der ·Phosphorsäure von andern Säuren ist schon S. 686 erörtert. Die andern Modificationen der Phosphorsäure können leicht in die ·Phosphorsäure übergeführt werden. Die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure unterscheiden sich besonders durch das Verhalten der freien Säuren gegen Chlorbaryum und Eiweifs, und der durch Essigsäure sauer gemachten Lösungen der Salze gegen Eiweifs, so wie durch das Verhalten der neutralisirten Lösungen gegen salpetersaures Silberoxyd, der ammoniakalischen Lösungen gegen eine Auflösung von Magnesiasalz und der sauren Lösungen gegen eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure.

Was das Verhalten der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze gegen organische Substanzen betrifft, so wird durch Wein-

steinsäure der Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia nicht verhindert (S. 687), durch viel Citronensäure aber in geringem Maafse. Auch auf die Fällung des gelben Niederschlags des phosphorsauren Silberoxyds scheint die Weinsteinsäure keinen Einflufs auszuüben.

LV. Fluor. F.

Das Fluor ist in reinem Zustande noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt.

Fluorwasserstoffsäure. HF.

Die Fluorwasserstoffsäure ist in wasserfreiem Zustande, wenn sie durch Erhitzen des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums oder durch Zersetzen des Fluorbleis vermittelst Wasserstoffgas erhalten worden ist, bei der gewöhnlichen Temperatur ein Gas, das aber durch eine Kältemischung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt werden kann, welche an der Luft aufserordentlich dichte weifse Dämpfe ausstöfst, und das Glas sehr stark angreift. Sie verbindet sich mit Wasser mit vieler Energie, und löst sich darin in grofser Menge auf (Fremy). Die concentrirte wässerige Auflösung raucht stark an der Luft. Durch Kochen verliert sie einen grofsen Theil des Fluorwasserstoffs, und eine schwächere Säure bleibt zurück. Sie röthet das Lackmuspapier. Im concentrirten Zustande läfst sie das Fernambuckpapier unverändert; auch dem Dampf der rauchenden Säure ausgesetzt, verändert sich das Fernambuckpapier nicht. Von verdünnter Fluorwasserstoffsäure wird aber das Fernambuckpapier gelb gefärbt, und benetzt man ein Papier, das den Dämpfen der rauchenden Säure ausgesetzt worden war, mit Wasser, so wird es sogleich gelb. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure von manchen anderen Säuren, wie von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Borsäure; nur Phosphorsäure und Oxalsäure zeigen ein ähnliches Verhalten (v. Bonsdorf). — Die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure sind der Gesundheit sehr nachtheilig; man mufs diese Säure daher nur unter einem guten Rauchfange verflüchtigen. Auch die wässerige concentrirte und selbst verdünnte Säure verursachen, wenn auch nur unbedeutende Wunden damit benetzt werden, bei einigen Individuen nachtheilige Folgen; es entstehen Eiterbeulen, und es erfolgt oft ein fieberhafter Zustand.

Die wässerige Fluorwasserstoffsäure wird weder durch Salpetersäure und Schwefelsäure, noch durch Chlorgas zersetzt. Sie unterscheidet sich von allen andern Säuren besonders dadurch, dafs sie Kieselsäure auflöst, und daher das Glas zerfrifst; deshalb müssen die

Versuche mit ihr nicht in Glasgefäfsen, sondern in metallenen Gefäfsen, am besten in Platingefäfsen, angestellt werden. Die Kieselsäure wird durch die Fluorwasserstoffsäure gänzlich verflüchtigt, und die Auflösung der Kieselsäure in dieser Säure hinterläfst beim Abdampfen keinen Rückstand, wenn beide Säuren ganz vollkommen rein angewendet werden. (Ausführlicher hierüber wird weiter unten beim Kiesel die Rede sein.)

Die Fluorwasserstoffsäure löst mehrere Metalle, namentlich die, welche das Wasser zersetzen können, unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure oxydirt mehrere Metalle, die von Salpetersäure allein, auch selbst durch Königswasser nicht oxydirt werden können, wie z. B. Niob und Tantal, aber nicht Gold und Platin. Kupfer löst sich langsam in wässeriger Fluorwasserstoffsäure zu Kupferfluorid auf.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Fluormetalle, von welchen sich ein grofser Theil schon durch die schwere Löslichkeit in Wasser von den entsprechenden Chlormetallen unterscheidet. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der Alkalien sind in Wasser löslich, das Fluorkalium ist leicht löslich, aber das Fluornatium ist schwer löslich; die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der alkalischen Erden sind entweder unlöslich, oder doch nur in höchst geringer Menge auflöslich; die Verbindungen des Fluors mit den eigentlichen Metallen sind fast alle ziemlich schwerlöslich, doch giebt es einige, die auflöslicher als die entsprechenden Chlormetalle sind; das Fluorsilber ist z. B. sehr leicht löslich. Die schwerlöslichen Fluormetalle sind in freier Fluorwasserstoffsäure löslich, und bilden mit derselben Verbindungen. Von den Verbindungen der Fluormetalle mit Fluorwasserstoff sind besonders die der alkalichen Fluormetalle leicht krystallisirbar. Bei anfangendem Glühen wird aus diesen Verbindungen der Fluorwasserstoff ausgetrieben.

Die alkalischen Fluormetalle schmelzen beim Glühen, doch ist das Fluornatrium schwerer schmelzbar als das Fluorkalium. Sie werden beim Schmelzen beim Zutritt der Luft nicht zersetzt, und sind auch bei hoher Temperatur nur wenig flüchtig.

Ihre Auflösungen greifen, obgleich sie alkalisch reagiren, gläserne Gefäfse, in welchen sie aufbewahrt werden, merklich an. Bei weitem mehr aber wird das Glas von den Lösungen der Fluorwasserstoff-Fluormetalle angegriffen. Man darf in gläsernen Gefäfsen mit Lösungen von Fluorverbindungen nur dann arbeiten, wenn sie mit einem Ueberschufs von Alkali versetzt worden sind. — Selbst die trocknen Fluorwasserstoff-Fluormetalle greifen die gläsernen Gefäfse an, wenn sie längere Zeit darin aufbewahrt werden.

Von den Fluorverbindungen, deren entsprechende Sauerstoffver-

bindungen schwach basische Oxyde oder Säuren bilden, sind einige gasförmig, wie die Verbindungen des Fluors mit dem Kiesel und dem Bor (von welchen weiter unten bei diesen Körpern die Rede sein wird), die meisten aber weniger leicht flüchtig und auch nicht so leicht durch Wasser zersetzbar, als die entsprechenden Chlorverbindungen. Fluoraluminium fängt erst bei Weifsglühhitze an, sich zu verflüchtigen, und ist nach dem Glühen unlöslich in Wasser, und durch Schwefelsäure nur aufserordentlich schwer zersetzbar. Thonerde, auch wenn sie stark geglüht ist, löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure auf, wenn diese nicht gar zu concentrirt ist; war die Thonerde aber der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, so wird sie nur sehr wenig von Fluorwasserstoffsäure angegriffen, und Korund wird auch als feines Pulver selbst beim Rothglühen von Fluorwasserstoff gar nicht zersetzt. Fluorberyllium ist ebenfalls sehr schwer flüchtig, wird aber nach dem Glühen von Wasser, wenn auch langsam, gelöst. Geglühte Beryllerde ist in Fluorwasserstoffsäure leicht löslich.

Aus dem oben angeführten Grunde kann das Fluorammonium nicht in so vielen Fällen, als das Chlorammonium, zur Verflüchtigung von einfachen Körpern aus ihren Verbindungen benutzt werden. Nur wenn Kieselsäure und Borsäure mit Fluorammonium geglüht werden, so verflüchtigen sie sich leicht und vollständig, doch schon die Kieselsäure des Quarzes ist schwer, und erst nach wiederholten Behandlungen mit Fluorammonium flüchtig. Dahingegen wird pyrophosphorsaures Natron durch Erhitzen mit Fluorammonium nur zum kleinsten Theil zersetzt, und zwar in Fluornatrium und in metaphosphorsaures Natron; arseniksaures Alkali verliert bei gleicher Behandlung nur sehr unvollständig seinen Arsenikgehalt, schwefelsaures Kali und Chlorkalium werden gar nicht verändert, schwefelsaures Natron wird zum Theil in Fluornatrium verwandelt. Aus Thonerde, Beryllerde, Eisenoxyd, Zirconerde, Chromoxyd und Wolframsäure wird nichts durch die Behandlung mit Fluorammonium verflüchtigt; Zinnoxyd wird dadurch nur in Zinnoxydul verwandelt. Aber Tantalsäure und Niobsäure können endlich ganz, aber nur durch sehr oft wiederholte Glühungen mit Fluorammonium verflüchtigt werden.

Auch das Fluorwasserstoff-Fluorkalium wirkt bei erhöhter Temperatur nicht energisch auf andere Körper ein, die sonst von der wässerigen Fluorwasserstoffsäure aufgelöst und verflüchtigt werden. Schmelzt man bedeutende Mengen der Verbindung auch nur mit kleinen Mengen von Kieselsäure und von Borsäure zusammen, so können diese nicht dadurch verflüchtigt werden, während die wäfsrige Lösung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums bedeutende Mengen von Kieselsäure aufzulösen vermag. Auch schwefelsaure, phosphorsaure und arsenik-

saure Salze werden beim Schmelzen mit bedeutenden Mengen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium gar nicht oder sehr unbedeutend zersetzt.

Die Auflösungen der alkalischen Fluormetalle bläuen Lackmuspapier ziemlich stark, röthen dasselbe aber, sobald nur die geringste Menge einer freien Säure hinzugefügt wird. Geröthetes Lackmuspapier wird nicht unmittelbar gebläut, wenn man es in die Auflösung von Fluornatrium bringt; läfst man es darauf aber trocknen, so stellt sich in dem Maafse, als das Trocknen erfolgt, eine starke Bläuung ein.

In den Auflösungen der Fluormetalle werden vorzüglich durch Kalkerdesalze Fällungen hervorgebracht. In den Auflösungen eines reinen Fluormetalles erhält man durch eine Auflösung von Chlorcalcium eine gallertartige Masse, die so durchscheinend ist, dafs man anfangs glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben. Diese Masse läfst sich schwer oder gar nicht filtriren. Erhitzt man aber das Ganze, so senkt sich der Niederschlag, und er läfst sich gut filtriren, aber schwer auswaschen. Auch durch Zusetzen von Ammoniak senkt sich das Fluorcalcium besser, und bildet einen deutlichen und sichtlichen Niederschlag, der sich aber doch auch erst nach dem Erhitzen gut filtriren läfst. In Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag sehr schwer auflöslich, namentlich in letzterer Säure; in bedeutenden Mengen dieser Säuren wird er aber vollständig gelöst. Ammoniak im Uebermaafs bringt dann gewöhnlich gar keinen Niederschlag oder nur eine Trübung hervor, weil das Fluorcalcium in grofsen Mengen von ammoniakalischen Salzen, namentlich in Chlorammonium, löslich ist; durch Kochen wird eine solche Lösung nicht getrübt. — Wenn das Fluormetall kieselhaltig gewesen ist, so löst sich das entstandene Fluorcalcium leichter in Säuren auf; durch Ammoniak wird es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium ebenfalls nur unbedeutend auflöslich, daher entsteht ein dicker voluminöser Niederschlag durch freie Fluorwasserstoffsäure in einer Auflösung von Chlorcalcium. — Das Fluorcalcium wird nicht durch Glühen zersetzt, auch nicht, wenn es bei den höchsten Temperaturen in einer Atmosphäre von trocknem Wasserstoffgas geglüht wird. Auch wenn Fluorcalcium mit Schwefel oder mit Kohle geglüht wird, so erleidet es keine Veränderung. Dahingegen wird es leicht unter Bildung von Kalkerde und Fluorwasserstoffgas zerlegt, wenn es beim Rothglühen mit Wasserdampf behandelt wird. Auch durch Glühen bei sehr hoher Temperatur in Sauerstoffgas, in Chlorgas oder in Schwefelkohlenstoffdampf erleidet das Fluorcalcium eine Zersetzung (Fremy). — Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird das Fluorcalcium fast gar nicht zersetzt. Ist das Fluorcalcium aber mit Kieselsäure oder mit

Silicaten gemengt, so findet durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali eine vollständige Zersetzung statt.

Chlorbaryum erzeugt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle einen dicken voluminösen Niederschlag von Fluorbaryum. Auch in freier Fluorwasserstoffsäure wird durch Chlorbaryum sogleich eine starke Fällung hervorgebracht, die in bedeutenden Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich ist. Ammoniak bringt in dieser Lösung wegen der Löslichkeit des Fluorbaryums in Auflösungen ammoniakalicher Salze entweder gar keinen Niederschlag hervor, oder nur eine Trübung; durch Kochen wird dann das Fluorbaryum nicht gefällt.

Schwefelsaure Magnesia giebt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle einen voluminösen Niederschlag, der aber in einem bedeutenden Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig klar aufgelöst wird. Auch in einer Auflösung von Chlorammonium ist der Niederschlag des Fluormagnesiums auflöslich. In beiden Fällen aber wird durch einen Zusatz von Ammoniak die ganze Menge des Fluormagnesiums wiederum gefällt.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle und in freier Fluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag hervor.

Die freie Fluorwasserstoffsäure löst das Goldoxyd nicht auf, und verhält sich in dieser Hinsicht wie eine Sauerstoffsäure, was gewifs sehr bemerkenswerth ist (Fremy).

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in einer Auflösung von Fluornatrium einen dicken gelblichen Niederschlag von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, indem sich Fluornatrium-Fluorwasserstoff bildet.

Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in der Auflösung des Fluornatriums keine Veränderung. Setzt man darauf, aber ohne umzurühren, eine nicht unbedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein fast weifser Niederschlag von sich ausscheidendem Kupferfluorid, das in Wasser löslich ist. — Vermischt man die Auflösung eines alkalischen Fluormetalls mit schwefelsaurem Kupferoxyd, und tröpfelt von der Flüssigkeit auf Silberblech, so entsteht auf demselben auch nach langem Liegen kein schwarzer Fleck.

Salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd erzeugt sowohl in Auflösungen von Fluornatrium als auch in freier Fluorwasserstoffsäure einen voluminösen Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Bleioxydsalzes nicht auflöslich ist. Das Fluorblei ist in freier Salpetersäure und in einer Lösung von Kalihydrat löslich, in Wasser nicht unlöslich, sondern nur sehr schwerlöslich; die Auflösung wird durch Zusetzen von Ammoniak nur höchst unbedeutend getrübt, wodurch

es sich von der Auflösung des Chlorbleis unterscheidet. — Das Fluorblei wird bei erhöhter Temperatur nicht durch Kohle reducirt, wohl aber durch Wasserstoffgas.

Im festen Zustande können die kleinsten Mengen der Fluormetalle leicht und sicher erkannt werden, wenn man sie in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und das Ganze erwärmt. Es wird dann Fluorwasserstoffsäure aus ihnen entwickelt, von der die kleinsten Spuren dadurch entdeckt werden, dafs sie das Glas ätzen. Das Erwärmen des Platintiegels ist nöthig, weil mehrere Fluormetalle, wie z. B. das reine Fluorcalcium, sich bei gewöhnlicher Temperatur in der concentrirten Schwefelsäure zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit auflösen, die in Fäden ausgezogen werden kann, ohne das dabei Fluorwasserstoffsäure frei wird; wenn aber das Ganze, auch nur wenig, erwärmt wird, entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt schwefelsaures Oxyd zurück. — Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure zu erkennen, legt man auf den Platintiegel eine Glasplatte, die mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt ist, in welchem man Schriftzüge gemacht hat. Den Wachsüberzug erhält man auf der Glasplatte dadurch, dafs man sie erwärmt und etwas Wachs auf ihr schmelzen läfst; nach dem Erkalten der Glasplatte schreibt man dann mit einer Nadel oder mit einem Drahte von weichem Eisen in dem Wachsüberzug, so dafs an diesen Stellen das Glas wieder zum Vorschein kommt. Wenn man nun das zu untersuchende Fluormetall mit concentrirter Schwefelsäure übergossen hat, legt man sogleich die mit Wachs überzogene Seite der Glasplatte auf den Tiegel und erwärmt denselben durch die kleinste Flamme einer Lampe so gelinde, dafs das Wachs nicht schmilzt; man kann auch einige Tropfen Wasser auf die Rückseite der Glasplatte tröpfeln, um das Schmelzen des Wachses zu erschweren. Darauf läfst man den Tiegel erkalten und kratzt oder wischt nach Erwärmung der Platte das Wachs von derselben ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in dem Wachse gemacht waren, bemerkt man eine starke Aetzung des Glases; selbst wenn nur einige Milligramme eines Fluormetalles angewandt worden sind, kann man diese Aetzung auf dem Glase noch deutlich wahrnehmen. War die Menge des untersuchten Fluormetalles jedoch gar zu gering, so bemerkt man, nach Hinwegnahme des Wachses, die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

Man darf sich zu diesem Versuche nicht eines Glases bedienen, welches durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäuredämpfe allein schon matt geätzt wird; grünes Fensterglas, wie es im nordöstlichen Deutschland bereitet wird, widersteht aber diesen Säuren während der Dauer eines Versuches vollkommen und ist sehr zu empfehlen. Spiegelnde polirte Quarzplatten statt des Glasses anzuwenden, ist we-

niger zweckmäfsig, weil der krystallinische Quarz von Fluorwasserstoffsäuredämpfen weit schwerer und langsamer geätzt wird, als Glas.

Die im Handel vorkommende Schwefelsäure soll bisweilen äufserst geringe Mengen von Fluorwasserstoffsäure enthalten; wenn man dieselbe aber vor dem Versuche in einem Platintiegel erhitzt, bis ein Viertel verdampft ist, so ist der Rest frei von Fluor.

In Ermangelung eines Platintiegels mengt man das gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei, und legt diesen auf die mit Wachs überzogene Glasplatte, nachdem in dem Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind. Nach längerer Einwirkung spült man den Brei fort, kratzt das Wachs ab, und wird nun eine Aetzung des Glases da, wo die Schriftzüge gemacht sind, bemerken. Hierzu braucht man indessen eine gröfsere Menge des Fluormetalles und längere Zeit.

Man kann die Fluormetalle auch in Auflösungen, wenn diese nicht zu verdünnt sind, auf eine ähnliche Weise durch Schwefelsäure entdecken. Wenn die Auflösung des Fluormetalles verdünnt ist, so mufs man die Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, in ein Glas giefsen, welches vorher auf der inneren Seite mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt, und durch Schriftzüge an einigen Stellen von diesem Ueberzuge wieder entblöfst worden ist. In diesem Glase läfst man die Auflösung, wenn sie nicht von zu grofser Menge ist, von selbst eintrocknen. Wird dann nachher die trockne Masse abgespült, und der Wachsüberzug abgekratzt, so bemerkt man eine Aetzung des Glases an den Stellen, wo das Wachs fortgenommen war. Hat man eine sehr geringe Menge einer Auflösung zu untersuchen, die auch nur sehr wenig Fluormetall enthält, so kann man, nach Berzelius, die Flüssigkeit auf einem Uhrglase abdampfen, doch mufs dies der Einwirkung der gewöhnlichen Säuren widerstehen. Wenn dann die trockne Salzmasse durch Wasser gelöst wird, sieht man eine deutliche Aetzung des Glases da, wo der beim Eintrocknen gebliebene Rückstand lag. — Am sichersten jedoch findet man die Gegenwart des Fluormetalles, auf die vorher angegebene Weise, durch Behandlung der trockenen Verbindung mit Schwefelsäure in einem Platintiegel. Wenn daher die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalles in einer sehr verdünnten Auflösung aufgesucht werden soll, so ist es am besten, dieselbe, wenn sie neutral oder alkalisch ist, in einem Platingefäse bis zur Trocknifs abzudampfen, und die trockene Masse auf die erwähnte Weise durch Schwefelsäure zu untersuchen. Ist die Auflösung sauer, so sättigt man sie mit Ammoniak und verfährt dann eben so.

Ist ein Fluormetall mit einer grofsen Menge von Kieselsäure oder von Borsäure, oder mit Silicaten oder mit Boraten gemengt, so

kann man, wenn das gepulverte Gemenge vermittelst concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, keine oder fast keine Aetzung auf Glas bemerken, da in diesen Fällen sich nur Fluorkieselgas oder Fluorborgas, und kein Fluorwasserstoffgas entwickelt. Dies ist namentlich der Fall, wenn Apatit, der immer oder fast immer kleine Quantitäten von Fluor enthält, in Silicaten z. B. im Basalt eingesprengt vorkommt, was sehr häufig der Fall ist. Eine äufserst geringe Aetzung auf Glas erhält man gewöhnlich doch, die dann aber so schwach ist, dafs Unerfahrene sie oft gar nicht bemerken und dafs sie erst beim Anhauchen des Glases sichtbar wird.

Enthält eine Substanz neben Kieselsäure Fluorverbindungen in nicht zu geringer Menge, so kann man das Fluor dadurch auffinden, dafs man die fein gepulverte Substanz in einem trockenen Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und einen Glasstab, an dem ein Tropfen Wasser hängt, in dem Glase dicht über der Oberfläche der Schwefelsäure hält. Der Wassertropfen überzieht sich beim Vorhandensein von Fluor mit einer Haut von Kieselsäure.

Um aber mit Sicherheit in kieselsauren Verbindungen sehr kleine Mengen von Fluor zu finden, bedient man sich folgender Methode: Man bringt die Verbindung fein gepulvert in einen trocknen gläsernen Kolben, übergiefst sie mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, und verschliefst den Kolben sogleich durch einen Kork, durch welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Gasentbindungsröhre geht, deren Ende nur einige Linien tief in ein mit Wasser gefülltes Glas taucht. Es ist nothwendig, dafs die Substanz so trocken wie möglich angewendet wird; auch mufs die Schwefelsäure sehr concentrirt sein; man wendet daher am besten eine Mengung von rauchender Schwefelsäure mit gewöhnlicher concentrirter Säure an. Man erwärmt den Kolben längere Zeit, zuletzt bis die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Bei Gegenwart von Fluor in der zu untersuchenden Verbindung entwickelt sich Fluorkieselgas, das während des Durchstreichens durch das Wasser eine Zersetzung erleidet (von welcher später beim Kiesel ausführlicher die Rede sein wird) und Kieselsäure im gallertartigen Zustand absetzt. Diese Ausscheidung der Kieselsäure geschieht auf eine so charakteristische Weise, dafs man durch dieselbe auf die Gegenwart des Fluors mit vieler Sicherheit schliefsen kann. — Nachdem die Entwicklung des Fluorkieselgases fast aufgehört hat, wird die Flüssigkeit, ohne dafs die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt wird, mit Ammoniak übersättigt, wodurch nun aller Kiesel als Kieselsäure gefällt wird und ein stärkerer Niederschlag von milchweifser Farbe und nicht so gallertartiger Beschaffenheit entsteht. Nach dem Filtriren dampft man die Lösung, welche Fluorammonium enthält, im Wasserbade in einem Platinschälchen zur Trock-

nifs und behandelt die trockne Masse mit concentrirter Schwefelsäure, um auf die oben beschriebene Art eine Aetzung auf Glas hervorzubringen.

Nach demselben Verfahren kann man auch in andern Salzen, nachdem man sie mit fein gepulvertem Glas vermischt hat, die Gegenwart des Fluors sicher nachweisen, wenn es nicht mehr gelingt, dasselbe durch Aetzung des Glases unmittelbar in der Substanz zu entdecken. Bei sehr bedeutenden Mengen von Chlormetallen, von salpetersauren, von schwefelsauren und von phosphorsauren Salzen findet die Ausscheidung der gallertartigen Kieselsäure erst statt, wenn fast die ganze Menge des Chlorwasserstoffgases, des Chlorgases und der salpetrichten Säure sich entwickelt hat. Man mufs in diesem Falle aber nicht unterlassen, die Flüssigkeit, in welcher die entwichenen Gasarten aufgelöst worden sind, nach der Uebersättigung mit Ammoniak so zu behandeln, wie es oben erwähnt worden ist.

Enthält ein Salzgemenge, in welchem man eine kleine Menge von Fluormetall vermuthet, eine grofse Menge von kohlensauren Salzen, so übergiefst man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in einem offnen Platingefäfse nach und nach mit Schwefelsäure, und nimmt nach Entweichung des Kohlensäuregases die Aetzung vor; oder man behandelt es in einem offnen gläsernen Kolben mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, fügt dann nach Entweichung des Kohlensäuregases Kieselsäure oder gestofsenes Glas hinzu, und verfährt nach der oben beschriebenen Methode. Mit dem Kohlensäuregase entweicht bei gewöhnlicher Temperatur kein Fluorwasserstoffgas.

Die meisten Fluormetalle werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. Es giebt indessen Fluorverbindungen, welche, wie schon oben erwähnt, sich schwer durch concentrirte Schwefelsäure zerlegen lassen, wie z. B. das geglühte Fluoraluminium. Von ähnlicher Art sind mehrere in der Natur vorkommende Verbindungen, welche Fluoraluminium enthalten, und neben dieser noch kieselsaure Thonerde, wie z. B. der Topas. Aus diesem entwickelt, auch wenn er sehr fein gepulvert ist, concentrirte Schwefelsäure bei gelindem Erhitzen keine Fluorwasserstoffsäure, so dafs man nach dem beschriebenen Verfahren das Fluor durch Aetzung auf Glas nicht deutlich erkennen kann. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, so wie auch schon durch starkes Erhitzen bis zum Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, werden aber des Topas so wie die Amphibole zerlegt. Schmelzt man das feine Pulver des Topas mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali in einer Platinretorte und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser, so enthält dasselbe Fluorwasserstoffsäure.

Man kann aber auch solche Verbindungen durch vorheriges

Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron zersetzen, so dafs sie dann beim Erwärmen mit Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure oder bei Gegenwart von Kieselsäure Fluorkiesel entwickeln, was man auf die angegebene Weise entdecken kann.

Die Gegenwart von Fluor läfst sich auch noch nach folgendem Verfahren nachweisen, welches besonders dann anzuwenden ist, wenn die Substanz nicht durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure zersetzt wird. Man schmelzt die Substanz mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Natron-Kali in einem Platintiegel unter Zusatz von Kieselsäure, wenn Kalkerde und nicht auch Kieselsäure in der Substanz enthalten ist, zieht die geglühte Masse mit heifsem Wasser aus, versetzt die filtrirte Lösung in einer Platin- oder Silberschale vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs eine schwach saure Reaction eintritt, erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen, und übersättigt die Lösung ganz schwach mit Ammoniak. Einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure mufs man vermeiden, weil Fluorcalcium in einer Lösung von Chlorammonium etwas auflöslich ist. Wird durch den Zusatz des Ammoniaks ein Niederschlag hervorgebracht, der meistens aus Thonerde oder Kieselsäure besteht, so filtrirt man denselben ab und versetzt die kochende Lösung, welche man, wenn nöthig, durch Eindampfen concentrirt, mit etwas Chlorcalcium, wodurch bei Gegenwart von Fluor ein Niederschlag entsteht, den man nach dem Absetzen und Filtriren auf die beschriebene Weise in einem Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt, um durch die Aetzung von Glas das Fluor nachzuweisen. Das Letztere ist nothwendig, weil der Niederschlag auch durch eine andere Säure, wie z. B. durch Phosphorsäure hervorgebracht sein könnte.

Durch Salpetersäure kann aus den Fluormetallen, wenigstens gewifs aus dem Fluorcalcium, durch Erwärmen keine Fluorwasserstoffsäure entwickelt werden. Wohl aber wird durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure eine geringe Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure bewirkt.

Mit Chlorammonium gemengt, erleiden die Fluormetalle beim Glühen eine theilweise Zersetzung. Fluorkalium wird gröfstentheils dadurch in Chlorkalium verwandelt, und die Zersetzung würde nach mehrmaliger Behandlung wohl eine vollständige sein. Fluorcalcium wird schwerer als Fluorkalium durch Erhitzen mit Chlorammonium zersetzt.

Durch das Löthrohr läfst sich die Gegenwart eines Fluormetalles dadurch entdecken, dafs man die Substanz mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze mengt und sie am Ende einer offenen Glasröhre erhitzt, so dafs ein Theil der Flamme von dem Luftstrome in die Röhre getrieben wird. Es wird dadurch aus den Verbindungen, welche

keine Kieselsäure enthalten, wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure gebildet, die durch die Röhre hindurch streicht, und nicht nur durch ihren eigenen Geruch, sondern auch dadurch erkannt werden kann, daſs das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man in den kälteren Theil der Röhre ein befeuchtetes Fernambuckpapier, so wird dieses gelb (Berzelius). — Enthält die Verbindung Kieselsäure, so wird Fluorkiesel ausgeschieden, welcher aber durch die Feuchtigkeit der Gasarten der Flamme zersetzt wird, und Kieselsäure abscheidet, welche auf dem Glase zurückbleibt, wenn die Feuchtigkeit durch die warmen Gasarten verdampft.

In Substanzen, welche nicht zu wenig Fluor enthalten, kann man die Gegenwart des Fluors entdecken, indem man sie mit der vierfachen Menge geschmolzenen sauren schwefelsauren Kalis zusammenreibt, und das Gemenge in einem noch nicht gebrauchten Reagensglase einige Zeit bis zum Schmelzen erhitzt. Man schneidet nach dem Erkalten die Röhre dicht über der geschmolzenen Masse ab, spült sie im Innern mit Wasser aus und trocknet sie. Bei einem bedeutenden Gehalte an Fluor erscheint die Glasröhre ganz matt. Sehr geringe Mengen können auf diese Weise nicht mit Sicherheit gefunden werden, zumal da auch bei Abwesenheit von Fluorverbindungen durch bloſses Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali manche Reagensröhren angegriffen werden. Statt des sauren schwefelsauren Kalis kann man auch, jedoch mit nicht ganz so gutem Erfolge, Phosphorsalz anwenden, das man aber vorher durch gelindes Erhitzen von fast allem Wasser und dem Ammoniak befreit hat.

Nach Smithson wird selbst aus dem Fluſsspath und dem Topas die Fluorwasserstoffsäure ohne Mitwirkung des Phosphorsalzes entwickelt, wenn man sie auf Platinblech durch die Löthrohrflamme erhitzt. Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure erkennen zu können, muſs man das Platinblech zu einer Rinne oder einem Cylinder zusammen biegen und ungefähr bis zur Hälfte in eine Glasröhre stecken, deren beide Enden offen sind. Beim Blasen mit dem Löthrohr hält man die Glasröhre etwas schräg, so daſs die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch die Glasröhre hindurch tritt, wodurch diese angegriffen und undurchsichtig wird. Auf diese Weise können auch andere Verbindungen, die Fluormetalle enthalten, untersucht werden. Nach Smithon kann man diesen Versuch auch noch so abändern, daſs man die Röhre mit einem Metalldrahte in einem Kork befestigt, darauf die zu untersuchende Substanz mit etwas Thon auf dem Ende eines Platindrahtes anheftet, und diesen ebenfalls in den Kork steckt, so daſs die zu untersuchende Substanz der untern Oeff-

nung der Röhre gegenüber sich befindet, und beim Blasen auf dieselbe die Flamme in die Röhre getrieben wird.

Wenn ein Fluormetall in einer Verbindung enthalten ist, und diese zugleich etwas Wasser enthält, so kann die Gegenwart des Fluors oft schon auf folgende Weise gefunden werden: Man bringt die Verbindung in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwas starkem Glase, und schiebt in deren offenes Ende ein befeuchtetes Fernambuckpapier; darauf erhitzt man die Verbindung entweder durch die Flamme des Löthrohrs, oder besser noch durch die einer guten Lampe. Enthält die Verbindung Kieselsäure, so wird beim Erhitzen derselben Kieselfluorwasserstoffsäure ausgetrieben; es setzt sich dann nicht weit von der Verbindung ein Ring von Kieselsäure ab, und das Ende von dem in die Röhre geschobenen befeuchteten Fernambuckpapier wird gelb. Auf diese Weise findet man den Fluorgehalt in den Glimmerarten. — Wenn die Verbindung aber kein Wasser enthält, so zeigen sich diese Erscheinungen selbst bei einer sehr grofsen Menge von Fluormetall nicht. Enthält daher ein Glimmer gar kein Wasser, so kann sein Fluorgehalt auf diese Weise nicht gefunden werden. Ein solcher Glimmer behält dann nach dem Glühen seinen Glanz, während die wasserhaltigen Glimmer durch Glühen matt werden.

Fluorcalcium hat die Eigenschaft, auf Kohle durch die Löthrohrflamme mit schwefelsaurer Baryterde, mit schwefelsaurer Strontianerde und mit schwefelsaurer Kalkerde zu farblosen Kugeln zusammenzuschmelzen, die beim Erkalten milchweifs werden (S. 55).

Die einfachen Fluorverbindungen geben Doppelverbindungen unter einander, und diese zeigen oft andere Eigenschaften, als die einfachen Fluorverbindungen; bei einer flüchtigen Untersuchung kann daher die Gegenwart des Fluors in ihnen übersehen werden. Von dieser Art sind namentlich die Verbindungen des Fluorkiesels und des Fluorbors mit anderen Fluormetallen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich also von allen anderen Säuren dadurch, dafs sie das Glas stark angreift, und sie kann daher mit ihnen nicht verwechselt werden. Eben so können auch fast alle festen einfachen und zusammengesetzten Fluorverbindungen, wenn man sie mit Schwefelsäure auf die S. 697 angeführte Weise behandelt, an der Aetzung des Glases sehr leicht erkannt und von allen anderen Substanzen unterschieden werden.

LVI. Chlor. Cl.

Das Chlor ist im reinen Zustande gasförmig und hat eine gelblichgrüne Farbe; durch Druck kann es zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit condensirt werden. — Das Chlorgas hat einen er-

stickenden Geruch, kann das Verbrennen von mehreren Körpern, namentlich von Phosphor und von vielen Metallen, aber nicht von Kohle unterhalten, und ist schwerer als atmosphärische Luft; das specif. Gewicht des Chlorgases ist 2,47. Mit einer geringen Menge Wasser bildet das Chlor eine krystallinische, hellgelbe Verbindung, die sich aber nur in der Kälte und bis etwas über 0° erhalten kann, und bei höherer Temperatur an der Luft in Chlorgas und in eine wässerige Auflösung von Chlor zerfällt. In einer gröfseren Menge Wasser löst sich das Chlorgas auf. Die Auflösung (Chlorwasser) hat den Geruch des Chlorgases, und bleicht, wie das Chlorgas, nicht nur Lackmuspapier, sondern alle Pflanzenfarben. Die Auflösung wird bald zersetzt; es bildet sich in ihr etwas Chlorwasserstoffsäure, und, wie es scheint, eine kleine Menge unterchlorichter Säure. Besonders leicht geschieht die Zersetzung durch Sonnenlicht, und es wird dabei auch unter Bildung von Chlorwasserstoff Sauerstoffgas entwickelt. Fast alle organischen Körper wirken zersetzend auf Chlorwasser und veranlassen die Bildung von Chlorwasserstoffsäure.

Das Quecksilber und die meisten anderen Metalle absorbiren das Chlor und verwandeln sich dadurch in Chlormetalle. Viele sogenannte unedle Metalle, besonders wenn sie fein zertheilt oder dünn ausgewalzt sind, verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chlorgas unter einer starken Feuererscheinung.

Von Auflösungen der Hydrate der feuerbeständigen Alkalien wird das Chlorgas absorbirt; es verwandelt diese, wenn es im Ueberschufs angewandt wird, und die Lösungen nicht zu stark verdünnt sind, in Chlormetalle und in chlorsaure Alkalien. Dasselbe geschieht auch durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien, später unter Entwicklung von Kohlensäuregas, so wie durch Auflösungen anderer starker Basen. Werden die Alkalien und die alkalischen Erden mit keinem Ueberschufs von Chlor behandelt, so bilden sich statt der chlorsauren Salze unterchlorichtsaure Salze.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt reines Chlorgas, oder Chlorwasser, das ganz frei von jeder Spur von Chlorwasserstoffsäure ist, immer einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, indem sich unterchlorichte Säure oder Chlorsäure bildet.

Um in Chlorwasser die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, schüttelt man es so lange mit metallischem Quecksilber, bis es seinen eigenthümlichen Geruch verloren hat. Die von dem Gemenge des Quecksilbers und Quecksilberchlorürs filtrirte Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber, wenn Chlorwasserstoffsäure im Chlorwasser enthalten war.

Von Ammoniak wird das Chlorgas unter Entwickelung von Stickstoffgas absorbirt, es bildet sich Chlorammonium und eine sehr

geringe Menge von unterchlorichtsaurem und chlorsaurem Ammoniak. Leitet man das Chlorgas durch Auflösungen neutraler Ammoniaksalze, so bildet es Chlorstickstoff, der eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei gelinder Erhitzung und bei Berührung mit mehreren brennbaren Körpern sehr heftig detonirt.

Eine Auflösung des übermangansauren Kali's verliert durch Chlorwasser nicht ihre rothe Farbe, und behält dieselbe auch nach längerem Stehen. Eben so wird auch in einer Auflösung des chromsauren Kali's die Chromsäure durch Chlorwasser nicht zersetzt.

Eine Auflösung von Jodkalium wird durch wenig Chlorwasser gebräunt, indem sich freies Jod bildet, welches in dem noch nicht zersetzten Jodkalium aufgelöst bleibt, durch mehr Chlorwasser scheidet sich Jod aus, welches endlich durch einen Ueberschufs des Chlorwassers zu Jodsäure oxydirt wird. — Vermischt man eine Jodkaliumlösung mit Stärkekleister, so entsteht durch die geringste Menge von Chlor die schön blaue Farbe der Jodstärke. Ein Papier, welches mit Stärkekleister, dem etwas Jodkaliumlösung zugesetzt war, getränkt ist, wird in einem Gase, welches die geringste Spur Chlor enthält, blau gefärbt.

Chlorwasserstoffsäure. HCl.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das nur bei einem starken Druck und starker Kälte zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirt werden kann. Diese greift die Metalle und die wasserfreien Oxyde weit weniger an, als die wässerige Lösung der Säure. Das Chlorwasserstoffsäuregas hat einen erstickenden sauren Geruch, raucht an der Luft, ist nicht brennbar, und wird in sehr grofser Menge und mit Heftigkeit von Wasser aufgelöst. Die gesättigte Auflösung, welche die flüssige concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, ist farblos und nur manchmal durch organische Substanzen oder auch durch Eisenchlorid gelblich oder gelb gefärbt. Sie raucht an der Luft, doch verliert sie diese Eigenschaft durch Verdünnen mit Wasser. Sie hat einen sehr starken und fressenden, sauren Geschmack, und verliert durch Kochen einen Theil des Chlorwasserstoffgases, bis der Rückstand 20,2 Procent Chlorwasserstoffgas enthält. Die verdünnte Säure kann durch Kochen bis zu ganz demselben Grade concentrirt werden. Wenn aber auch die Chlorwasserstoffsäure sehr verdünnt ist, so bildet sie doch weifse Nebel, sobald ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über die Oberfläche derselben gehalten wird (S. 191).

Die Chlorwasserstoffsäure löst viele Metalle, namentlich die, welche das Wasser zersetzen können, unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Aber auch gegen manche Metalle, welche nicht jene Eigenschaft haben,

verhält sie sich beim Zutritt der Luft nicht ganz indifferent, wie z. B. gegen Silber und Kupfer.

Salpetersäure zersetzt die Chlorwasserstoffsäure, indem sie ihr den Wasserstoff entzieht; diese Zersetzung geschieht beim Erhitzen besser als bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das man gewöhnlich Königswasser nennt, hat die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, während die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure für sich allein diese Metalle nicht angreifen. Schwefelsäure zersetzt selbst die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht. Behandelt man Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd, so entwickelt sich, besonders wenn das Ganze erhitzt wird, Chlorgas.

Die Chlorwasserstoffsäure zerstört sehr leicht die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's (S. 241) und des chromsauren Kali's (S. 542).

Die Chlorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Chlormetalle. Die Chloride der Metalle, deren Oxyde stärkere Basen sind, haben fast immer dieselben Eigenschaften, wie sie die Oxyde der Metalle in ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren zeigen, sowohl im trockenen Zustande, als auch in den Auflösungen in Wasser. In den früheren Abschnitten dieses Bandes, wo das Verhalten der einzelnen Basen und der Salze derselben gegen Reagentien abgehandelt wurde, ist daher auch immer von Chlormetallen gesprochen worden, wenn auch eigentlich nur von Sauerstoffsalzen die Rede war. Nur in sehr wenigen Fällen ist das Verhalten der Auflösungen der Chlormetalle gegen Reagentien abweichend von dem der ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist dies aber immer besonders hervorgehoben worden. Ein solches verschiedenes Verhalten zeigen besonders die Auflösungen der Chloride der sogenannten edlen Metalle, namentlich des Quecksilberchlorids (S. 323).

Die Chlormetalle, welche den stark basischen Oxyden entsprechen, namentlich die alkalischen Chlormetalle, verbinden sich weder mit mehr Chlor, noch mit Chlorwasserstoff, auf die Weise, wie die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff zu leicht krystallisirenden Verbindungen sich vereinigen können.

Die Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde nicht stärkere Basen, sondern schwache Basen, oder mehr oder weniger starke Säuren sind, haben andere Eigenschaften als die Sauerstoffsalze. Sie werden alle bei erhöhter Temperatur gasförmig. Von Wasser werden sie unter offenbarer Zersetzung und unter Entwickelung von vieler Wärme aufgelöst; während die Chlormetalle, die mehr oder weniger stark basischen Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser Kälte hervorbringen, wenn sie nicht die Eigenschaft haben, Krystallwasser

aufzunehmen, in welchem Falle sich freilich eine Erhöhung der Temperatur bei der Behandlung mit Wasser zeigt. Bei der Auflösung der flüchtigen Chlormetalle in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und in den meisten Fällen ein wie eine Säure sich verhaltendes Oxyd des mit dem Chlor verbunden gewesenen Körpers, von dem in einigen Fällen ein Theil ungelöst zurückbleibt, weil die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure dann nicht hinreichend ist, um die ganze Menge des Oxyds aufzulösen. Bisweilen bleibt auch die ganze Menge des entstandenen Oxyds oder der Säure ungelöst. In den meisten Fällen ist die Zersetzung des flüchtigen Chlorids vermittelst des Wassers keine ganz vollständige; das ausgeschiedene Oxyd enthält Chlor, und ist eine Verbindung von Oxyd (oder vielmehr von dem Hydrate desselben) mit unzersetztem Chlorid, gewöhnlich nach einfachen bestimmten Verhältnissen. Das ausgeschiedene Oxychlorid ist auch in vielen Fällen von krystallinischer Beschaffenheit.

Wir kennen kein flüchtiges Chlorid, bei dessen Zersetzung durch Wasser neben der Bildung von Chlorwasserstoffsäure auch Chlor frei wird. Aber das Tellurchlorür, Selenchlorür und Schwefelchlorür werden durch Wasser so zersetzt, daſs sich ein Theil des Tellurs, des Selens und des Schwefels ausscheidet, und sich eine mehr Sauerstoff enthaltende Verbindung bildet.

Zu diesen flüchtigen Verbindungen gehören das Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Berylliumchlorid, Titanchlorid, Antimonchlorid und Antimonsuperchlorid, Niobchlorid, Tantalchlorid, Wolframchlorid, Molybdänbichlorid, Arsenikchlorid, Tellurbichlorid und Tellurchlorür, Selenbichlorid und Selenchlorür, Phosphorchlorid und Phosphorsuperchlorid, Kieselchlorid, Borchlorid und Schwefelchlorür. Von diesen sind das Aluminiumchlorid, das Eisenchlorid, das Berylliumchlorid, das Antimonchlorid, das Niobchlorid, das Tantalchlorid, das Wolframchlorid, das Molybdänbichlorid, das Tellurbichlorid und Tellurchlorür, das Selenbichlorid und das Phosphorsuperchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest. Das Borchlorid ist allein gasförmig; die übrigen sind bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig.

Auf der Erzeugung dieser flüchtigen Chlorverbindungen beruht die Verflüchtigung mehrerer Metalle und mehrerer nicht metallischer einfacher Körper aus ihren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vermittelst Glühens mit Chlorammonium.

Einige flüchtige Oxychloride verhalten sich ähnlich wie die flüchtigen Chloride, besonders gegen Wasser. Wenn man aber die Dämpfe dieser Verbindungen weit stärker erhitzt, als die Temperatur ist, bei der sie sich bilden, so scheiden sich die Oxyde ab, nachdem sie bisweilen einen Theil ihres Sauerstoffs verloren, und sich in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt haben. Von dieser Art sind die

Oxychloride des Chroms, Wolframs, Molybdäns und Urans. Ersteres ist flüssig, letztere sind fest.

Die Chlormetalle sind fast alle in Wasser löslich, und gewöhnlich leicht löslich; mehrere ziehen mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefsen. Nur wenige sind in Wasser ganz unlöslich oder sehr schwerlöslich, und diese sind dadurch besonders charakterisirt.

Die Auflösungen der Chlormetalle in Wasser verhalten sich gegen die meisten Reagentien fast eben so wie die Chlorwasserstoffsäure. Nur bei wenigen Reagentien ist dieses Verhalten ein anderes. So lassen die Auflösungen der Chlormetalle die Auflösungen des übermangansauren Kali's und des chromsauren Kali's unverändert, während diese von der freien Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder die Auflösung eines anderen auflöslichen Silberoxydsalzes, bringt in den Auflösungen der Chlormetalle einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, dessen Eigenschaften S. 339 erörtert worden sind. Durch Auflösungen von Jod- oder Bromkalium wird das Chlorsilber in Jod- oder Bromsilber übergeführt, indem sich Chlorkalium bildet. In einer ziemlich grofsen Menge von sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Chlorsilber beim Erhitzen auf; durch Zusatz von Wasser wird es aber vollständig wieder ausgeschieden. Auflösliche Chlormetalle, so wie freie Chlorwasserstoffsäure, können an diesem Niederschlage leicht erkannt werden, und das salpetersaure Silberoxyd ist daher das wichtigste Reagens für dieselben, da fast alle Niederschläge, welche Silberoxydauflösungen in den Auflösungen anderer Salze bewirken, in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, ausgenommen das bromsaure und das jodsaure Silberoxyd, so wie das Brom-, das Jod- und das Cyansilber, welche sich, wie das Chlorsilber, in verdünnter Salpetersäure nicht auflösen. Es wird weiter unten gezeigt werden, wie sich diese Niederschläge vom Chlorsilber unterscheiden lassen. — Die kleinsten Mengen von einem aufgelösten Chlormetall oder von freier Chlorwasserstoffsäure können durch salpetersaures Silberoxyd zwar entdeckt werden; es entsteht indessen durch die geringsten Mengen kein Niederschlag, sondern nur eine Opalisirung. Nur in sehr wenigen Fällen wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor gar nicht, oder nicht vollständig als Chlorsilber niedergeschlagen. So wird aus einer Auflösung des neutralen grünen Chromchlorürs nur ein Theil des Chlors als Chlorsilber niedergeschlagen (S. 534) und aus einer Auflösung des Molybdänoxychlorürs in Schwefelsäure gar kein Chlorsilber gefällt (S. 516).

In den Auflösungen der Chlormetalle und der Chlorwasserstoffsäure werden Niederschläge, welche dem sauren, nicht dem basischen

Bestandtheile die Entstehung verdanken, aufser durch salpetersaures Silberoxyd, nur noch gebildet durch Auflösungen von Quecksilberoxydul (S. 317), von Thalliumoxydul (S. 273) und, wenn die Auflösung der Chlormetalle nicht zu verdünnt ist, von Bleioxyd (S. 285), denn aufser Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Thalliumchlorür, Chlorblei und auch Kupferchlorür, sind die übrigen Chlormetalle in Wasser leicht auflöslich. Mehrere Chlormetalle bilden indessen mit Oxyden in Wasser unlösliche Verbindungen. Diese werden gewöhnlich durch Säuren gelöst, und die Gegenwart des Chlormetalles erkennt man dann in der Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd. Zur Auflösung kann man verdünnte Salpetersäure nehmen, doch ist es zu empfehlen, wenn es angeht, die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken.

Weder durch Auflösungen von salpetersaurem Palladiumoxydul, noch durch Palladiumchlorür wird in den Auflösungen der Chlormetalle ein Niederschlag erzeugt.

Werden die unlöslichen oder schwerlöslichen, aber nicht flüchtigen Chlormetalle, wie Chlorsilber oder Chlorblei, mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel geglüht, so bildet sich alkalisches Chlormetall, und beim Chlorsilber unter Entwickelung von Kohlensäure- und Sauerstoffgas metallisches Silber, beim Chlorblei aber kohlensaures Bleioxyd oder Bleioxyd. Wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses das alkalische Chlormetall nebst überschüssigem kohlensaurem Alkali auf. Wird daher die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie einen Niederschlag von Chlorsilber durch salpetersaures Silberoxyd. Es ist dies ein Mittel, um mit Sicherheit die Gegenwart des Chlors in jenen unlöslichen oder schwerlöslichen Chlorverbindungen zu finden und es abzuscheiden.

Werden die Chlormetalle im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) übergossen, so entwickeln die meisten von ihnen unter Brausen gasförmige Chlorwasserstoffsäure; die kleinsten Mengen dieser entweichenden Chlorwasserstoffsäure bilden weifse Nebel, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über das Glas gehalten wird. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase, so sieht man, dafs das sich entwickelnde Gas farblos ist. Manche Chlormetalle entwickeln durch Schwefelsäure erst beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas. Nur sehr wenige Chlormetalle werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auf diese Weise zersetzt. Hierher gehört vorzüglich nur das Quecksilberchlorid, das Quecksilberchlorür, das Zinnchlorür und das Zinnchlorid; das Quecksilberchlorid löst sich unzersetzt in der heifsen Schwefelsäure auf, krystallisirt aus dieser Auflösung beim

Erkalten und kann durch stärkeres Erhitzen aus der heifsen Schwefelsäure sublimirt werden. Das Quecksilberchlorür wird durch heifse Schwefelsäure in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von schweflichter Säure, verwandelt, ähnlich verhält sich das Zinnchlorür. — Nie wird durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus irgend einem Chlormetall Chlor entwickelt. Wendet man aber statt des Schwefelsäurehydrats ($HO + SO^3$) eine Schwefelsäure an, die wasserfreie Schwefelsäure enthält, wie z. B. das sogenannte Nordhäuser Vitriolöl, so kann beim Erwärmen neben Chlorwasserstoff auch Chlorgas und schweflichte Säure entbunden werden.

Aehnlich der Schwefelsäure wirken concentrirte Auflösungen von anderen schwer flüchtigen oder feuerbeständigen Säuren.

Werden Chlormetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben, und in einer tubulirten Retorte mit concentrirter, am besten mit schwach rauchender Schwefelsäure übergossen, und diese darauf mäfsig erwärmt, so destillirt eine blutrothe Flüssigkeit (Chromsuperbioxychlorid) über (S. 540), welche, mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit behandelt, eine Auflösung giebt, die durch chromsaures Ammoniak gelb gefärbt ist.

Mit Mangansuperoxyd, oder mit Bleisuperoxyd gemengt, und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, entwickeln die Chlormetalle Chlorgas.

Mehrere Chlormetalle, doch nicht alle, zersetzen sich, wenn sie mit einem Ueberschusse von Salpetersäure lange gekocht werden. Es entwickelt sich dabei Chlor, und wenn die freie Säure abgedampft wird, bleibt ein salpetersaures Salz, mehr oder weniger rein von Chlormetall, zurück.

Die meisten Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde stark basische Eigenschaften besitzen, werden durch Glühen beim Ausschlusse der Luft nicht zersetzt, sondern nur geschmolzen. Sehr viele von diesen aber erleiden beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung, die gewöhnlich nicht durch den Sauerstoffgehalt, sondern durch den Wassergehalt der Luft bewirkt wird; es bildet sich dabei Oxyd und es entweicht Chlorwasserstoffsäure. Der Rückstand ist dann mehr oder weniger in Wasser unlöslich. Nur bei einigen wird das Metall unter Verjagung von Chlor oxydirt, wie z. B. beim Chromchlorid. Die Chlormetalle der alkalischen Metalle erleiden diese Veränderungen nicht, eben so auch nicht Chlorbaryum; Chlorstrontium und Chlorcalcium werden nur in einem sehr geringen Maafse durch Glühen an der feuchten Luft zersetzt. Die alkalischen Chlormetalle werden durch Erhitzen gänzlich verflüchtigt. Auch die Verbindungen des Chlors mit mehreren anderen Metallen sind bei sehr starker Hitze

flüchtig, ohne sich dabei zu zersetzen, wenn die Verflüchtigung in einer Atmosphäre geschieht, die frei von Wasserdampf, Sauerstoff oder anderen Gasarten ist, die bei hoher Temperatur zersetzend einwirken können.

Andererseits können durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur viele Oxyde, besonders stark basische, in Chloride übergeführt werden, indem der Sauerstoff gasförmig entweicht.

Aber auch Wismuthoxyd, tellurichte Säure und Eisenoxyd werden auf diese Weise zersetzt; selbst aus dem Titaneisen und dem Chromeisenstein wird das Eisenoxyd als Eisenchlorid ausgetrieben. Sehr schwer und nur in geringer Menge wird Zinnoxydul, und noch schwerer Zinnoxyd durch Chlorgas in flüchtiges Zinnchlorid verwandelt; ebenso Antimonoxyd in Antimonsuperchlorid. Molybdänsäure und Wolframsäure, wie die Oxyde des Molybdäns und des Wolframs werden in Oxychloride übergeführt. Zu den Oxyden, welche gar nicht oder doch nur sehr langsam durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur zersetzt werden, gehört besonders die Thonerde. — Dafs aber diese schwach-basischen Oxyde, wenn sie mit Kohle gemengt bei erhöhter Temperatur mit Chlorgas behandelt werden, sich unter Bildung von Kohlenoxydgas in flüchtige Chlormetalle verwandeln, ist im Vorhergehenden bei diesen Oxyden schon erwähnt worden.

Auch die Sauerstoffbasen in mehreren Salzen können durch Behandlung mit Chlorgas bei erhöhter Temperatur zum Theil unter Sauerstoffentwicklung in Chlormetalle verwandelt werden, indem sich Salze mit Ueberschufs an Säure bilden. Es ist dies der Fall beim Borax, beim pyrophosphorsaurem Natron, bei der pyrophosphorsauren Baryterde, aber nicht bei der pyrophosphorsauren Kalkerde. Aus dem wasserfreien schwefelsauren Kupferoxyd wird durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Kupferchlorür wasserfreie Schwefelsäure ausgetrieben.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Chlormetalle, sie mögen auflöslich oder unauflöslich sein, auf die Weise, dafs man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die man aus Kupferoxyd und Phosphorsalz geblasen hat, und dann die Flamme des Lothrohrs darauf leitet. Die Perle umgiebt sich dann mit einer schönen blauen Flamme. Wenn der Chlorgehalt in einer Verbindung nur gering ist, so dauert diese Erscheinung nur kurze Zeit, kommt aber von Neuem zum Vorschein, wenn man eine neue Menge zu der Phosphorsalzperle setzt (Berzelius). Zu diesem Versuche mufs ein Phosphorsalz angewandt werden, das frei von Chlornatrium oder einem andern Chlormetall ist.

Vermittelst eines Spectralapparates läfst sich das Chlor an dem Spectrum des Kupferchlorürs erkennen. Zur Hervorbringung desselben erhitzt man die getrocknete Substanz, nachdem man sie mit halb

so viel schwefelsaurem Ammoniak und einem Zehntel Kupferoxyd innig gemengt hat, in einer kleinen Kugelröhre in einem Wasserstoffgasstrome, und zündet das kurz hinter der Kugel ausströmende Gas an. Es färbt sich die Flamme stets anfangs etwas grünlich, ohne dafs man das Spectrum des Kupferchlorürs wahrnimmt, bis das Kupferoxyd reducirt ist, später tritt dann das Spectrum des Kupferchlorürs sehr deutlich auf. Einige Chlorverbindungen, wie die des Silbers und Quecksilbers, geben das Spectrum, wenn sie mit Kupferoxyd allein ohne Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak gemengt in Wasserstoffgas erhitzt werden. Bei geringen Mengen von Chlor kann das gleichzeitig auftretende Spectrum des Ammoniaks die Reaction verdunkeln. In solchen Fällen ist es daher besser, aus der Substanz zuerst Chlorsilber zu fällen, dann dieses nach dem Trocknen mit dem doppelten Gewicht an Kupferoxyd zu mengen und auf die angegebene Weise zu untersuchen (A. Mitscherlich).

Die freie Chlorwasserstoffsäure, so wie die auflöslichen Chlormetalle, verhalten sich also gegen salpetersaure Silberoxydauflösung so eigenthümlich, dafs man sie nicht mit anderen Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, verwechseln kann. In den unauflöslichen Chlormetallen entdeckt man die Gegenwart des Chlors durch das Löthrohr, oder auf die Weise, dafs man sie mit kohlensaurem Alkali zusammenschmelzt, wodurch ein in Wasser auflösliches Chlormetall gebildet wird.

Unterchlorichte Säure. ClO.

Sie ist im reinen Zustande, wenn sie durch Einwirkung des Chlorgases auf durch Kali gefälltes Quecksilberoxyd erhalten ist, ein rothgelb gefärbtes Gas, von dunklerer Farbe als das Chlorgas. Bei niedriger Temperatur bildet sie eine dunkelrothe Flüssigkeit, die schon bei + 20° siedet. Der Geruch des Gases ist dem des Chlorgases ähnlich (Balard, Pelouze). Sie zerlegt sich bei höherer Temperatur mit Detonation in Chlor- und in Sauerstoffgas; bei gewöhnlicher Temperatur kann sie im Tageslichte kurze Zeit (einige Stunden) unverändert bleiben, im Sonnenlichte aber zersetzt sie sich, wie durch höhere Temperatur, aber ohne Verpuffung. Das Gas wird von Wasser und von Quecksilber absorbirt, zersetzt sich durch Chlorwasserstoffgas in Chlor und in Wasser, verwandelt Metalle in Oxyde und Chloride, oxydirt Brom und Jod, so wie auch Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik zu Säuren; erstere beide ohne, letztere vier mit Detonation, wobei Chlor frei wird, das sich mit dem Ueberschufs der Substanz verbindet. Sie zersetzt die meisten organischen Substanzen unter Entwickelung von Kohlensäure und Chlorgas; Indigo wird in eine gelbe, etwas bittere Substanz verwandelt. Sie greift die Ober-

haut des menschlichen Körpers stark an, und färbt dieselbe braunroth.

Die wässerige Säure ist im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten Zustande aber farblos. Sie kann am leichtesten erhalten werden, wenn man fein zertheiltes Quecksilberoxyd mit Wasser anrührt, und das Gemenge in eine Flasche bringt, welche Chlorgas enthält; es bildet sich ein unlösliches Oxychlorid des Quecksilbers, und eine Lösung der unterchlorichten Säure. Die Lösung kann im Dunkeln längere Zeit unverändert erhalten werden; im Tageslichte, schneller aber noch im Sonnenlichte, zersetzt sie sich in Chlor und in höhere Oxydationsstufen des Chlors; es bildet sich dabei nicht chlorichte Säure, wohl aber ein wenig Chlorwasserstoffsäure. Durch die Wärme zersetzt sich die verdünnte Säure nicht sogleich, daher sie sogar destillirt werden kann, wobei aber immer ein Theil der Säure zersetzt wird, aber um so weniger, je rascher die Destillation geschieht und je concentrirter die Säure ist, da dann ihr Kochpunkt niedriger wird. — Wird eine concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und stark abgekühlt, so krystallisirt aus der Lösung Chlorhydrat.

Die wässerige Lösung der unterchlorichten Säure zerstört und entfärbt sehr leicht die organischen Farbstoffe, wie Indigo.

Die Säure verbindet sich mit Basen zu unterchlorichtsauren Salzen. Da bei der Verbindung eine Entwicklung von Wärme entsteht, durch welche das entstandene Salz wieder zersetzt werden kann, so mufs die Verbindung sehr allmälig und unter äufserer Abkühlung bewerkstelligt werden. Die Salze erhalten sich längere Zeit unzersetzt bei einem Ueberschufs an Base und bei niedriger Temperatur; bei etwas erhöhter Temperatur verwandeln sie sich in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, und geben daher Sauerstoffgas, wenn die Temperatur zu sehr erhöht wird. — Die unterchlorichte Säure treibt Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und kohlensauren Erden; andererseits aber wird auch durch einen Strom von Kohlensäuregas die unterchlorichte Säure aus den Auflösungen ihrer Salze, aber nur zum Theil, frei. Durch concentrirte Phosphorsäure kann aus den unterchlorichtsauren Salzen die unterchlorichte Säure als Gas ausgetrieben werden, doch ist es schwer, sie ganz frei von Chlorgas zu erhalten (Balard).

Die unterchlorichtsauren Salze im reinen Zustande sind wenig bekannt, und nur wenige dargestellt worden. Desto bekannter sind die Mengungen derselben mit Chlormetallen, namentlich die der unterchlorichtsauren Alkalien und der unterchlorichtsauren Kalkerde mit den entsprechenden Chlormetallen, welche entstehen, wenn man Chlorgas, aber nicht im Uebermaafs, zu den Auflösungen der Hydrate der

Alkalien, oder der kohlensauren Alkalien, oder zu dem trocknen Hydrate der Kalkerde bei niederer Temperatur leitet, oder wenn man jene Auflösungen bei der Behandlung mit mehr Chlorgas sehr verdünnt. Diese Verbindungen sind gewöhnlich unter den Namen Chlorkali, Chlornatron und Chlorkalk bekannt. Die Auflösungen bleichen das Lackmuspapier, doch um so schneller, je weniger sie freies Alkali oder freies Hydrat der Erde enthalten. Ist der Ueberschufs von letzterem sehr bedeutend, so wird das Lackmuspapier entweder sehr spät oder gar nicht gebleicht. Auch andere Farben organischen Ursprungs, selbst die von Indigo, werden zerstört, aber alle bedeutend leichter und schneller beim Zusatz einer verdünnten Säure.

Die Verbindungen sind vollständig in Wasser löslich, nur der Chlorkalk läfst bei der Behandlung mit Wasser Kalkhydrat ungelöst zurück. Die Einmengung von Kalkerdehydrat ist nothwendig, um den Chlorkalk gegen Zersetzung zu schützen. Die Auflösungen haben einen eigenen, der wässerigen Auflösung der unterchlorichten Säure ähnlichen Geschmack und Geruch.

Die unterchlorichtsauren Salze, namentlich der Chlorkalk, zersetzen sich durch die Länge der Zeit, besonders bei einer, wenn auch nur etwas höheren Temperatur. Die unterchlorichtsaure Kalkerde verwandelt sich dadurch in Chlorcalcium und in chlorsaure Kalkerde, welches Gemenge sich daher auch erzeugt, wenn man nicht abgekühltes Chlorgas in heifse Kalkmilch oder Kalkbrei leitet. Auch durch Abdampfen der Lösungen bilden sich nach und nach Chlormetalle und chlorsaure Salze. Wenn aber die Lösung des Chlorkalks nicht sehr verdünnt ist, so entwickelt sich beim Kochen auch Sauerstoffgas, und das um so mehr, je concentrirter sie ist. Es kann in einer concentrirten Lösung fast die Hälfte der unterchlorichtsauren Kalkerde in Chlorcalcium und in Sauerstoffgas verwandelt werden, — eine Veränderung, welche der trockne Chlorkalk zum Theil schon während der heifsen Sommermonate erleiden kann. Bei starkem Druck scheint sich die unterchlorichtsaure Kalkerde durch sehr erhöhte Temperatur nur in Chlorcalcium und in chlorsaure Kalkerde zu verwandeln, ohne Sauerstoffgas zu entwickeln (Schlieper).

Vermischt man eine Lösung von Chlorkalk, sie mag verdünnt oder concentrirt sein, mit einer höchst geringen Menge einer Lösung eines Kobaltoxydsalzes, so veranlafst ein sich ausscheidendes Superoxyd sogleich die Entwicklung des Sauerstoffgases, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch aber beim Erhitzen, bis alle unterchlorichtsaure Kalkerde in Chlorcalcium und Sauerstoffgas zersetzt worden ist. Statt des Kobaltoxyds kann auch Nickeloxyd und selbst Kupferoxyd angewandt werden, doch nicht mit einem gleich schnellen Erfolge wie das Kobaltoxyd (Fleitmann).

Setzt man zu den Auflösungen dieser Verbindungen einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, so wird dadurch sogleich Chlor aus ihnen entwickelt, indem die unterchlorichte Säure sich mit der Chlorwasserstoffsäure gegenseitig zersetzt; Schwefelsäure und Salpetersäure wirken ähnlich, es wird dann auch das in der Auflösung immer enthaltene Chlormetall zersetzt. Je stärker und je concentrirter die angewandte Säure ist, mit desto gröfserer Heftigkeit wird das Chlorgas entwickelt. Setzt man aber zur Auflösung des Chlorkalks nur so viel verdünnte Salpetersäure, dafs die Hälfte der Kalkerde gesättigt wird, so erhält man unterchlorichte Säure (Gay-Lussac). Durch Essigsäure und andere organische Säuren wird die unterchlorichte Säure mit geringer Heftigkeit frei. Auch die Kohlensäure entwickelt aus diesen Auflösungen allmälig unterchlorichte Säure, weshalb auch die festen Verbindungen schwach nach unterchlorichter Säure riechen, die durch die Kohlensäure der Luft aus ihnen entbunden wird. Beim Zutritt der Luft werden sie deshalb endlich zersetzt.

Das Chlorgas, welches durch concentrirte Säuren aus den Chloralkalien und dem Chlorkalke entwickelt wird, ist nicht rein, sondern enthält gewöhnlich mehr oder weniger unterchlorichte Säure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in den Lösungen der Chloralkalien und des Chlorkalks zuerst eine Fällung von Quecksilberchlorür, die aber nach und nach sich auflöst, indem sie sich in Quecksilberchlorid verwandelt. Bei einem Ueberschufs von Base wird Quecksilberoxyd gefällt.

Salpetersaures Bleioxyd bringt darin einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblicke weifs ist, bald aber gelb und orangeroth zu werden anfängt, endlich braun wird und aus Bleisuperoxyd besteht. Enthält die Auflösung nicht zu viel freie Base und ist sie verdünnt, so setzt sich das Bleisuperoxyd fest an die Wände des Glases als ein schwarzbrauner Ueberzug an, während die Auflösung ganz farblos ist.

Aus einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul wird sogleich braunes Manganoxydhydrat gefällt. — Eine Lösung von übermangansaurem Kali behält die rothe Farbe. Nur wenn die Auflösung viel freie Base enthält, verändert sich die Farbe allmälig und wird grün (S. 239). Die Farbe einer Auflösung von chromsaurem Kali wird ebenfalls nicht verändert.

Aus einer Lösung von Jodkalium wird Jod ausgeschieden, welches durch einen Ueberschufs zu Jodsäure oxydirt wird.

Aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird Eisenoxydhydrat gefällt.

Aus Lösungen eines Kobaltoxyd- und Nickeloxydsalzes werden schwarze Superoxyde der Metalle gefällt; das Superoxyd des Kobalts bildet sich sogleich, das des Nickels häufig später.

Arsenichte Säure wird in ihrer Lösung in Arseniksäure verwandelt.

Werden diese Verbindungen im festen Zustande in einer Retorte erhitzt, so entweicht zuerst gewöhnlich eine sehr geringe Menge von Chlorgas, und die unterchlorichtsauren Salze verwandeln sich bei der ersten Einwirkung der Hitze wohl in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, welche letztere sich bei fortgesetztem Erhitzen in Chlormetalle und in Sauerstoffgas zersetzen, welches in grofser Menge gasförmig entweicht, und leicht erkannt werden kann, wenn ein glimmender Holzspahn an die Mündung des Retortenhalses gehalten wird.

An der bleichenden Eigenschaft ihrer Auflösungen, wenn sie nicht zu viel freie Base enthalten, und an der Entwickelung von Chlorgas durch Behandlung mit starken Säuren können also die Verbindungen der unterchlorichtsauren Salze mit Chlormetallen in Auflösungen, und durch die Entwickelung von Sauerstoffgas beim Erhitzen auch in fester Form erkannt werden.

Chlorichte Säure. ClO^3.

Diese Säure, durch Behandlung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und arsenichter Säure oder Weinsteinsäure oder Rohrzucker mit Salpetersäure erhalten, ist ein grüngelbes Gas, von einem sehr unangenehmen Geruch, der von dem des Chlors und der unterchlorichten Säure bestimmt verschieden ist. Reine Salpetersäure, wenn sie nicht salpetrichte Säure enthält, erzeugt durch Behandlung mit chlorsaurem Kali die chlorichte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge. Durch starke Abkühlung wird das Gas zu einer röthlichen Flüssigkeit condensirt. Es zersetzt sich unter Explosion bei einer Temperatur von $+ 57^\circ$ C. in Ueberchlorsäure, in Chlorgas und in Sauerstoffgas. Viele Metalle werden von dem Gase der chlorichten Säure, wenn dasselbe trocken ist, nicht angegriffen, aber Quecksilber absorbirt es vollkommen (Millon).

Das Gas ist in Wasser löslich; die Auflösung hat eine tief gelbrothe Farbe. Sie färbt die Haut des menschlichen Körpers schwach braungelb, schmeckt ätzend, bleicht Lackmuspapier ohne es zu röthen, und zerstört die Farbe des Indigos. Nach längerer Zeit entfärbt sich die Auflösung der chlorichten Säure und sie wird ganz farblos.

Die wässerige Auflösung der chlorichten Säure greift Gold, Platin, und mehrere andere Metalle nicht an, aber Quecksilber wird in Quecksilberchlorid und in Quecksilberoxyd verwandelt.

Durch Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Salpetersäure scheint die chlorichte Säure nicht zersetzt zu werden. Aus Jod-

wasserstoffsäure und einer Auflösung von Jodkalium wird durch dieselbe sogleich Jod ausgeschieden.

Schwefelwasserstoffwasser wird durch die Auflösung der chlorichten Säure nach einiger Zeit durch sich ausscheidenden Schwefel milchicht und verwandelt dieselbe in Chlorwasserstoffsäure.

Durch Kalihydrat wird anfangs die gelbe Farbe der Auflösung der chlorichten Säure nicht zerstört, nach einiger Zeit aber wird sie farblos; und ist die Kalilösung im Uebermaafs, so verliert die Auflösung die Eigenschaft, das Lackmuspapier schnell zu bleichen, die Bleichung erfolgt erst nach sehr langer Zeit. Durch Uebersättigung mit Salpetersäure wird die Auflösung sogleich wieder gelb, und die chlorichte Säure frei.

Auch Ammoniak im Ueberschufs zu der Auflösung der chlorichten Säure gesetzt, entfärbt dieselbe anfangs nicht. Nach einiger Zeit wird sie aber, unter Entwickelung von Gasblasen, farblos, und ist in eine Auflösung von Chlorammonium verwandelt.

Chlorbarium bringt keine Fällung hervor. Die Auflösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit.

Die Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch die Auflösung der chlorichten Säure sogleich entfärbt; es setzt sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag von Manganoxydhydrat ab, und in der Auflösung giebt Ammoniak im Ueberschufs einen Niederschlag von Oxydhydrat. — Umgekehrt wird eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul durch eine Auflösung der chlorichten Säure höher oxydirt. Setzt man dann ein Alkali hinzu, so wird ein braunes Manganoxydhydrat gefällt.

Saures chromsaures Kali wird durch die chlorichte Säure nicht grün gefärbt, auch nicht beim Kochen.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Auflösung der chlorichten Säure einen weifsen Niederschlag, der sich in vielem Wasser mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge von Chlorsilber auflöst.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in einer Auflösung der chlorichteu Säure einen weifsen Niederschlag, der in vielem, besonders in erwärmtem Wasser auflöslich ist. Das Ganze bleibt durch eine geringe Menge von entstandenem Quecksilberchlorür ein wenig opalisirend.

Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung.

Essigsaures Bleioxyd giebt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit setzt sich aber braunes Bleisuperoxyd ab. Hat man die chlorichte Säure mit Kali neutralisirt, so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd ein weifser Niederschlag von chlorigsaurem Bleioxyd, der sich in überschüssig zuge-

setztem Kali auflöst. Nach längerer Zeit aber setzt sich eine gelbe Fällung ab.

Die chlorichtsauren Salze sind meistentheils in Wasser auflöslich; sie zersetzen sich in ihren Auflösungen leicht in Chlormetalle und in chlorsaure Salze.

Die chlorichte Säure hat also in ihrer Auflösung die meiste Aehnlichkeit mit dem Chlorwasser und der unterchlorichten Säure. Sie unterscheidet sich von ihnen am besten durch das Verhalten gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und von übermangansaurem Kali.

Unterchlorsäure (chlorsaure chlorichte Säure). ClO^4 ($ClO^3 + ClO^5$).

Wird diese Verbindung durch äufserst vorsichtige Destillation von geschmolzenem chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhalten, so bildet sie ein tief grüngelbes Gas, welches zu einer tief rothen Flüssigkeit condensirt werden kann, die schon bei + 20° siedet. Der Geruch des Gases ist sehr unangenehm, und erstickender als der des Chlorgases. Es detonirt bei sehr geringer Temperatur-Erhöhung mit grofser Heftigkeit (selbst oft bei gewöhnlicher Temperatur) und verwandelt sich dadurch in Sauerstoff- und in Chlorgas. Das Gas greift die Metalle an, und löst sich in Wasser; die Lösung hat eine grüngelbliche Farbe, und zersetzt sich durch Basen, welche mit derselben ein Gemenge von chlorsauren und von chlorichtsauren Salzen geben. (Millon)

Chlorsäure. ClO^5.

Die Auflösung derselben in Wasser bildet eine farblose, saure Flüssigkeit. Sie röthet Lackmuspapier; die rothe Farbe desselben bleibt auch nach dem Trocknen. Findet aber beim Trocknen ein Erwärmen statt, so wird das Lackmuspapier etwas, aber nicht stark gebleicht. Eine Indigoauflösung wird durch die verdünnte Säure anfangs nicht entfärbt, sondern erst nach längerer Zeit, aber beim Erhitzen auf der Stelle. Die Chlorsäure wird sehr leicht zersetzt und darf daher nur durch Abdampfen im luftleeren Raume, nicht aber bei erhöhter Temperatur, concentrirt, oder gar überdestillirt werden, denn dadurch wird sie merklich zersetzt, und um so mehr, je concentrirter sie ist. Sie zersetzt sich dann in Ueberchlorsäure und in chlorichte Säure, und letztere wiederum in Chlor- und in Sauerstoffgas. Von concentrirter Chlorsäure wird Papier, welches in dieselbe getaucht wird, beim Herausziehen lebhaft entzündet; es stöfst dabei einen Ge-

ruch aus, welcher dem der Salpetersäure ähnlich ist. Dieser Versuch gelingt indessen nicht immer.

Die Chlorsäure löst metallisches Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Die Auflösung enthält aber neben chlorsaurem Zinkoxyd auch Chlorzink.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Chlorsäure und entwickelt aus ihr Chlor.

Schwefelwasserstoffwasser verwandelt dieselbe unter Absetzung von Schwefel in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure.

Eine Auflösung von schweflichter Säure zersetzt sie in Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure oder Chlor, je nach der Menge der zugesetzten Säure.

In einer Auflösung von Jodkalium und in Jodwasserstoffsäure bewirkt verdünnte Chlorsäure anfangs keine Zersetzung; bei längerem Stehen aber wird Jod frei und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Es geschieht dies schneller beim Erhitzen.

Schwefelsäure, in concentrirtem Zustande zur Chlorsäure gesetzt, zersetzt dieselbe etwas. Salpetersäure im verdünnten Zustande zersetzt die Chlorsäure nicht, concentrirtere Salpetersäure in geringem Maafse, besonders beim Erhitzen.

Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht in der Auflösung der verdünnten Chlorsäure eine geringe Opalisirung, die von einer sehr geringen Beimengung von Chlorwasserstoffsäure oder vielmehr von Chlor herrührt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der verdünnten Chlorsäure einen starken weifsen Niederschlag hervor, der in verdünnter Salpetersäure nicht löslich ist. In Essigsäure ist derselbe aber beim Erhitzen fast ganz löslich.

Salpetersaures Bleioxyd giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung des reinen übermangansauren Kali's wird durch eine verdünnte Auflösung von Chlorsäure nicht verändert.

Eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali verändert ihre Farbe durch Chlorsäure weder bei langem Stehen, noch beim Kochen.

Auflösungen von Kalihydrat, kohlensaurem Kali und anderen Kalisalzen bewirken, wenn sie nicht zu verdünnt sind, in der Auflösung der Chlorsäure einen Niederschlag von schwerlöslichem chlorsaurem Kali, der aber durch vieles Wasser vollständig aufgelöst werden kann.

Die Auflösung des chlorsauren Kali's wird, wenn sie rein ist, durch die Auflösung keines anderen Salzes getrübt, auch nicht durch die des salpetersauren Silberoxyds und selbst nicht durch die des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Wird die Auflösung des Salzes mit

vieler Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure vermischt, so wird sie gelb gefärbt, und zwar um so schneller und um so dunkler gelb, je concentrirter die Auflösung des chlorsauren Kali's oder die angewandte Säure war. Schwefelwasserstoffgas aber zersetzt die Auflösung des chlorsauren Kali's nicht.

Uebergiefst man das trockene chlorsaure Kali in kleinen Mengen mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es sogleich tief braungelb gefärbt, während tief grüngelbe Dämpfe von Unterchlorsäure entwickelt werden. Beim Stehen löst sich das Salz in der Schwefelsäure auf und bildet durch Absorption von Unterchlorsäure eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, aus welcher schwerlösliches überchlorsaures Kali sich abscheidet, und leicht von dem sauren schwefelsauren Kali getrennt werden kann. — Sehr verdünnte Schwefelsäure aber ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf chlorsaures Kali und durch Erhitzen erfolgt nur eine geringe Zersetzung. — Fügt man zu einer Lösung von chlorsaurem Kali verdünnte Schwefelsäure und darauf etwas metallisches Zink, so wird nach längerer Zeit das chlorsaure Kali nach und nach in Chlorkalium verwandelt.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure, auf das trockene Salz gegossen, entwickelt unter Schäumen gelbgrüne Dämpfe von Chlor und Sauerstoffverbindungen des Chlors. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht auf chlorsaures Kali, wohl aber beim Erhitzen. Salpetersäure greift das Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, und beim Erhitzen nur wenig. Essigsäure wird durch chlorsaures Kali nicht angegriffen.

Durch die Hitze werden sämmtliche chlorsauren Salze zersetzt. Sie verwandeln sich entweder in Chlormetalle, indem der ganze Sauerstoffgehalt des Salzes entweicht, oder sie hinterlassen das Oxyd, und die Chlorsäure entweicht als ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas. — Das chlorsaure Kali verwandelt sich durch Schmelzen unter Sauerstoffgasentwickelung schliefslich in Chlorkalium. Es verwandelt sich das Salz zuerst allmälig in ein etwas schwerer schmelzbares Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welches letztere durch die fernere Einwirkung der Hitze auch in Chlorkalium übergeführt wird. Wird aber zum Schmelzen des Salzes eine möglichst geringe Hitze angewandt, so kann man es dahin bringen, dafs sich das chlorsaure Kali in Chlorkalium und in Sauerstoffgas verwandelt, ohne überchlorsaures Kali gebildet zu haben; es gehört jedoch hierzu eine äufserst lange anhaltende Hitze. Mengt man das chlorsaure Kali mit Mangansuperoxyd und anderen Metalloxyden, so zersetzt es sich durch die Hitze in wenigen Augenblicken und das Sauerstoffgas ist in möglichst kurzer Zeit entbunden worden.

Uebergieſst man das chlorsaure Kali mit etwas Schwefel gemengt mit concentrirter Schwefelsäure, so schlägt aus dem Gemenge eine starke Flamme hervor. Der Versuch gelingt besser mit rauchender Schwefelsäure, als mit nicht rauchender.

Wird eine kleine Menge von chlorsaurem Kali mit Schwefel oder mit etwas Phosphor gemengt, so verpufft es mit Heftigkeit durch einen Hammerschlag auf einem Amboſs. In einem eisernen Mörser mit etwas Kohle und Schwefel stark gerieben, verursacht es die stärksten Explosionen. Schmelzt man chlorsaures Kali mit Schwefel, Kohle oder kohlehaltigen Substanzen, z. B. mit organischen Körpern, so oxydiren sich diese mit der gröſsten Heftigkeit und oft mit gefährlichen Explosionen.

Die Chlorsäure in ihrer wässerigen Auflösung läſst sich also durch ihre leichte Zersetzbarkeit erkennen. Sie verwandelt sich durch eine Menge von Reagentien in Chlorwasserstoffsäure, deren Gegenwart, auch in der kleinsten Menge, durch Silberoxydauflösung zu entdecken ist. Von den wässerigen Auflösungen des Chlors, der unterchlorichten Säure und der chlorichten Säure unterscheidet sich die Chlorsäure durch den Mangel eines sehr starken und ausgezeichneten Geruchs, und durch das Verhalten gegen die Auflösung des übermangansauren Kali's. — Die chlorsauren Salze lassen sich leicht durch das Verhalten beim Schmelzen und durch die Sauerstoffgasentwickelung dabei erkennen, so wie durch die heftige Einwirkung auf verbrennliche Körper bei erhöhter Temperatur. Das chlorsaure Kali in fester Gestalt kann auch in sehr kleinen Mengen durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure erkannt werden.

Ueberchlorsäure. ClO^7.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure ist noch nicht dargestellt, mit einem Atom Wasser verbunden ist sie eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,78 bei 15,5°, welche bei — 35° noch nicht fest wird, und sich auch bei Luftabschluſs bald dunkler färbt und später plötzlich unter Explosion zersetzt. Ihr Dampf ist farblos, bildet aber an der feuchten Luft dicke Nebel. Die Säure läſst sich nicht ohne Zersetzung destilliren, beim Erhitzen wird sie dunkler gefärbt, fängt an sich zu zersetzen und explodirt noch unter 100°. Wird die Säure auf Kohle oder Aether getröpfelt, so tritt eine sehr heftige Explosion ein. Wird die reine Säure vorsichtig mit Wasser vermischt, so tritt Erwärmung ein und es bilden sich Krystalle, welche 3 Atome Wasser enthalten. Diese zerflieſsen an der Luft, schmelzen bei 50°, und zerfallen bei 110° in Ueberchlorsäure mit

einem Atom Wasser und in eine farblose wässerige Säure, welche Aehnlichkeit mit der concentrirten Schwefelsäure hat und bei 203° destillirt (Roscoe). Die verdünnte Säure röthet Lackmuspapier stark, ohne es zu bleichen. Eben so wenig wird auch die Indigoauflösung durch die Säure entfärbt.

Die Ueberchlorsäure löst metallisches Zink unter starker Wasserstoffgasentwickelung auf. Die Auflösung enthält nur überchlorsaures Zinkoxyd und kein Chlorzink; sie giebt daher keinen Niederschlag mit einer Silberoxydauflösung.

Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure, Schwefelsäure im concentrirten Zustand und Salpetersäure zersetzen die Auflösung der Ueberchlorsäure nicht.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Lösung der Ueberchlorsäure keinen Niederschlag.

Die Auflösungen von übermangansaurem Kali und saurem chromsaurem Kali werden durch Ueberchlorsäure nicht verändert.

Aus einer Jodkaliumlösung wird durch die Säure kein freies Jod ausgeschieden.

Auflösungen von Kalisalzen bewirken in der Auflösung der Ueberchlorsäure einen krystallinischen Niederschlag von sehr schwerlöslichem überchlorsaurem Kali, das aber durch sehr vieles Wasser aufgelöst werden kann. Dasselbe ist noch schwerlöslicher als das chlorsaure Kali.

Die Auflösung des überchlorsauren Kali's wird, wenn sie rein ist, durch die Auflösung keines anderen Salzes getrübt. Auch wenn das trockene Salz mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur übergossen wird, wird es nicht davon verändert, wodurch es sich leicht vom chlorsauren Kali unterscheiden läfst. — Wird aber das überchlorsaure Kali mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es zersetzt; die freie Säure verflüchtigt sich unter starkem Schäumen, indem ein grofser Theil derselben in Chlor- und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Salz etwas zersetzt, aber nicht durch Kochen mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Durch Hitze werden die überchlorsauren Salze zersetzt, und sie verwandeln sich unter Sauerstoffgasentwickelung in Chlormetalle, oder auch in Oxyde unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlor- und Sauerstoffgas. Sie erfordern zur Zersetzung eine etwas höhere Temperatur als die entsprechenden chlorsauren Salze.

Wird das überchlorsaure Kali, mit Schwefel gemengt, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entzündet sich das Gemenge nicht. Wird es hingegen in sehr kleiner Menge mit Schwefel oder

Kohle gemengt in einem eisernen Mörser stark gerieben, so entstehen dadurch eben so starke Explosionen, wie bei Anwendung von chlorsaurem Kali. Auch beim Schmelzen mit verbrennlichen Körpern verhält es sich wie dieses.

Die Ueberchlorsäure unterscheidet sich also von der Chlorsäure, mit welcher sie in ihren Salzen leicht verwechselt werden kann, so wie von den übrigen Säuren des Chlors durch ihre weit gröfsere Beständigkeit und schwerere Zersetzbarkeit durch Reagentien. In den überchlorsauren Salzen zeigt sich die Säure als eine Säure des Chlors dadurch, dafs, wenn dieselben in Chlormetalle verwandelt werden, die Gegenwart des Chlors in den Auflösungen derselben durch Silberoxydauflösung erkannt werden kann.

LVII. Brom. Br.

Das Brom bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel rothbraune, fast schwarze Flüssigkeit von einem eigenthümlichen unangenehmen, dem Chlorgas ähnlichen Geruch. Es ist bedeutend schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 2,97. Es kocht bei 58,6°, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich; bewahrt man es in einem Glase, welches nicht ganz damit angefüllt ist, auf, so erfüllt sich der über dem flüssigen Brom befindliche Raum des Glases mit dem rothbraunen Gase des Broms. Die Farbe des Gases ist dunkler als die des Gases der salpetrichten Säure und des Schwefels. Bei einer niedrigen Temperatur, bei — 7,3°, erstarrt das flüssige Brom zu einer krystallinischen, fast metallisch glänzenden Masse von bleigrauer Farbe.

Die meisten Metalle verbinden sich mit dem Brom und verwandeln sich in Brommetalle. Mit den Auflösungen der Hydrate der feuerbeständigen Alkalien bildet es Brommetalle und bromsaure Alkalien. Mit Ammoniakflüssigkeit im Uebermaafs versetzt, bildet es, unter Freiwerdung von gasförmigem Stickstoffgase, Bromammonium neben einer geringen Menge von bromsaurem Ammoniak, und wird sogleich entfärbt.

Das Brom bleicht wie das Chlor die Pflanzenfarben, doch mit geringerer Energie als dieses; es zerstört daher die Farbe des Indigo's und des Lackmus.

Mit einer geringen Menge Wasser verbindet sich das Brom zu einem krystallinischen Hydrate, das aber schon bei + 15° in Brom und in eine wässerige Auflösung von Brom zerfällt. In 31 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur kann sich das Brom auflösen. Die Auflösung hat eine hyacinthrothe Farbe und bleicht das Lackmuspapier. Wie das Chlorwasser, so fällt auch das Bromwasser die

Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, es bildet sich Bromsilber und unterbromichte Säure, welche durch salpetersaures Silberoxyd unter Bildung von Bromsilber langsam in Bromsäure übergeführt wird. Die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's wird aber durch Bromwasser zerstört; die Auflösung nimmt eine ähnliche Farbe wie die des Bromwassers selbst an, wird nur noch dunkler, und setzt mit der Zeit Manganoxydhydrat ab. Saures chromsaures Kali wird nicht durch Bromwasser verändert.

Das Brom im freien Zustand giebt mit dem Stärkmehl eine gelbe, sich ins orangerothe ziehende Verbindung. Man wendet zu diesen Versuchen den Stärkmehlkleister an. Diese Reaction des Broms ist zwar charakteristisch, aber nicht sehr empfindlich, und nicht mit der des Jods auf Stärkmehl hinsichtlich der Empfindlichkeit zu vergleichen. Man kann indessen durch Stärkmehl freies Brom vom Chlor unterscheiden, welches dem Stärkmehl keine Farbe mittheilt. Durch Erhitzen wird die Farbe des Bromstärkmehls schwächer; beim Erkalten indessen wird die frühere Färbung wieder hergestellt. — Durch eine Lösung von Kalihydrat verschwindet die Farbe sogleich, wird aber durch Uebersättigung mit einer Säure wieder hervor gebracht.

Wird eine wässerige Lösung von freiem Brom mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so färben sich diese nach dem verschiedenen Bromgehalte mehr oder weniger tief braunroth, und durch Stehen sondert sich eine braunrothe bromhaltige Schicht von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf dem Boden des Gefäſses unter der entfärbten wässerigen Flüssigkeit ab. Wird das Ganze mit einer Kalihydratlösung geschüttelt, so entfärbt sich das Chloroform oder der Schwefelkohlenstoff völlig; durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure wird die braunrothe Farbe des bromhaltigen Chloroforms wieder hergestellt, während der Schwefelkohlenstoff nicht wieder gefärbt wird.

Auf gleiche Weise, wie Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wird auch Aether durch Brom gefärbt, aber etwas weniger intensiv; der bromhaltige Aether sammelt sich nach dem Schütteln als eine Schicht an der Oberfläche der entfärbten wässerigen Lösung.

Aus einer Lösung von Jodkalium wird durch Bromwasser Jod ausgeschieden, durch weiteres Zusetzen von Bromwasser bildet sich eine gelbrothe Lösung von Bromjod. Wenn die Auflösung des Jodkaliums aber auſserordentlich stark verdünnt ist, so kann man durch allmäliges Zusetzen von Bromwasser eine farblose Lösung erhalten, welche dann Jodsäure und Bromwasserstoffsäure enthält.

Bromwasserstoffsäure. HBr.

Die Bromwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das viel Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoffgas hat. An der Luft bildet dieses Gas weifse Dämpfe, die dichter sind, als die, welche von dem Chlorwasserstoffgas erzeugt werden. Das Bromwasserstoffgas wird durch Chlorgas zersetzt, welches ihm den Wasserstoff entzieht, wodurch das Brom frei wird und sich als röthlicher Dampf zeigt, oder, wenn die Menge desselben gröfser ist, einen Niederschlag von röthlichen Tröpfchen bildet. — Das Gas ist in Wasser aufserordentlich auflöslich; die Auflösung ist farblos und ähnelt im concentrirten und verdünnten Zustande der flüssigen concentrirten und verdünnten Chlorwasserstoffsäure. Enthielt indessen das Bromwasserstoffgas freies Brom, so besitzt die flüssige Säure eine dunkele, röthliche Farbe; die flüssige Bromwasserstoffsäure löst viel freies Brom auf.

Die concentrirte Auflösung von Bromwasserstoffgas in Wasser entwickelt beim Kochen Bromwasserstoffgas, eine verdünnte Auflösung wird durch Kochen concentrirter, bis in beiden Fällen die Säure 47,8 Proc. Bromwasserstoff enthält. Die bromhaltige Bromwasserstoffsäure verliert durch Kochen das Brom und es bleibt eine farblose Säure zurück.

Gegen Metalle verhält sich die Bromwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure ähnlich (S. 705).

Durch eine Auflösung von Chlor in Wasser, oder durch Chlorgas, wird die flüssige Bromwasserstoffsäure roth gefärbt, indem Brom frei wird. Salpetersäure wirkt auf Bromwasserstoffsäure nicht schnell, aber beim Erwärmen damit wird sogleich Brom frei; man erhält dadurch eine dem Königswasser ähnliche Flüssigkeit. Auch Schwefelsäure kann der Bromwasserstoffsäure von einer gewissen Concentration beim Erwärmen den Wasserstoff entziehen, während schweflichte Säure frei wird. — Durch Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd wird aus der Bromwasserstoffsäure, wenn diese damit erhitzt wird, ebenfalls Bromgas entwickelt.

Die Bromwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Brommetalle, welche den Chlormetallen in vieler Hinsicht ähnlich sind. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind flüchtig, doch immer weniger flüchtig als die entsprechenden Chlorverbindungen, mit denen sie gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die in Wasser auflöslichen Brommetalle werden in ihren Auflösungen auf ähnliche Weise wie die freie Bromwasserstoffsäure durch Reagentien erkannt.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in ihnen einen gelblich weifsen Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist; durch Ammoniak wird er aber aufgelöst, doch ist er darin schwerer löslich, als der weifse Niederschlag des Chlorsilbers. Wie dieser schwärzt er sich durch den Einflufs des Lichtes, jedoch etwas langsamer. Durch Schütteln und Umrühren bildet er ähnliche käseartige Flocken, wie das Chlorsilber. Er unterscheidet sich von diesem durch einen Stich ins Gelbliche. — Leitet man über Bromsilber bei erhöhter Temperatur Chlorgas, so wird es vollständig in Chlorsilber verwandelt, während das Brom frei wird. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man auf feuchtes Bromsilber starkes Chlorwasser giefst; es wird dadurch röthlich braun, und beim Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von freigewordenem Brom, die in dem leeren Raum des Reagensglases auch bei kleinen Mengen deutlich zu bemerken sind. — Andrerseits wird das Bromsilber von Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht, oder nur in einem sehr geringen Grade selbst beim Erhitzen zersetzt. Es wird nur eine sehr geringe Menge davon gelöst, die bei Verdünnung mit Wasser wiederum gefällt wird. Wird hingegen feuchtes Chlorsilber mit einer Lösung von Bromkalium geschüttelt, so findet beim Ueberschufs des letzteren eine vollständige Zersetzung statt, und alles Chlorsilber wird in kurzer Zeit vollständig in Bromsilber verwandelt (Field).

In einer Lösung von einem Brom- und einem Chlormetall erzeugt daher eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zuerst nur eine Fällung von Bromsilber, das ganz frei von Chlorsilber ist. Das Chlorsilber wird erst gefällt, wenn alles Bromkalium durch das salpetersaure Silberoxyd zersetzt worden ist. — Wenn man in einem Brommetall die Gegenwart eines Chlormetalls auffinden will, so kann dies dadurch geschehen, dafs man die Auflösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und den Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen mit heifsem Wasser einige Minuten mit einer verdünnten Auflösung von chlorfreiem Bromkalium oder Jodkalium schüttelt. Man mufs hierzu jedenfalls immer weniger Bromkalium oder Jodkalium anwenden, als der etwa vorhandenen Menge Chlorsilber äquivalent ist, also, wenn es sich um die Auffindung von Spuren eines Chlormetalls handelt, nur Spuren von Brom- oder Jodkalium gebrauchen. Nach dem Filtriren der geschüttelten Lösung erhält man in dem Filtrat durch salpetersaures Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, wenn ein Chlormetall vorhanden war.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der Brommetalle und in Bromwasserstoffsäure einen weifsen, ins Gelbliche spielenden Niederschlag von Quecksilberbromür hervor. In

verdünnter Salpetersäure ist derselbe nicht löslich, aber von Chlorwasser wird er zu einer gelbröthlichen Flüssigkeit aufgelöst.

Salpetersaures Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag. In sehr vielem Wasser ist derselbe löslich, doch schwerlöslicher als Chlorblei (S. 285). In dieser Auflösung wird durch Ammoniak ein Niederschlag erzeugt. Wird zu der Auflösung des Brombleis Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, aber weniger als nothwendig ist, um die ganze Menge des Blei's in Schwefelblei zu verwandeln, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, dem ähnlich, der unter ähnlichen Verhältnissen sich zeigt, wenn in einer Auflösung Chlorblei enthalten ist (S. 286).

Platinchlorid erzeugt in den Auflösungen der meisten Brommetalle keine Fällung, auch nicht nach langem Stehen oder beim Erhitzen.

Palladiumchlorür bringt ebenfalls keinen Niederschlag in den Auflösungen der Brommetalle hervor, auch nicht nach langem Stehen oder beim Erhitzen. Eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul hingegen erzeugt einen rothbraunen Niederschlag von Brompalladium. Ist die Menge des aufgelösten Brommetalls sehr gering, so erscheint der Niederschlag erst nach längerer Zeit und setzt sich dann zum Theil an die Wände des Gefäfses an. Nur bei sehr geringen Spuren von Brommetall entsteht auch selbst bei langem Stehen keine Fällung. Das Palladiumbromür ist sehr leicht auflöslich in den Lösungen von Chlormetallen, namentlich von Chlornatrium. Dies ist der Grund, weshalb man in den Lösungen der Brommetalle keine Fällung von Palladiumbromür durch Palladiumchlorür, sondern nur durch salpetersaures Palladiumoxydul erhält.

Werden die Auflösungen der Brommetalle mit Salpetersäure versetzt, und dann erhitzt, so entwickeln sie gelbrothe Dämpfe von Bromgas. War die Auflösung der Brommetalle farblos, so wird sie dadurch gelbroth, oder im verdünnten Zustande nur gelb gefärbt. Wird das Ganze nicht erhitzt, so erleidet die Auflösung des Brommetalles durch Salpetersäure keine merkliche Veränderung.

Salpetrichte Säure macht aus den Auflösungen der Brommetalle auch nach Zusatz von Salpetersäure kein Brom frei.

Setzt man zu der Auflösung eines Brommetalles Chlorwasserstoffsäure, so wird dasselbe zwar in Chlormetall verwandelt, indem sich Bromwasserstoffsäure bildet, aber die Flüssigkeit bleibt farblos. Enthält indessen das Brommetall etwas von einem bromsauren Salze, so wird alsdann die Flüssigkeit durch freies Brom gelb oder braun.

Vermischt man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit der Lösung eines alkalischen Brommetalles, und fügt verdünnte Schwefel-

säure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelblich; durch Erhitzen aber wird aus derselben Bromdampf entwickelt.

Leitet man Chlorgas in eine farblose Auflösung eines Brommetalles, so wird diese ebenfalls durch das freigewordene Brom gelbroth oder gelb gefärbt. Dasselbe bewirkt Chlorwasser oder Chlorkalk, wenn diese zu einer Auflösung von Brommetall gesetzt werden, welche durch irgend eine Säure sauer gemacht worden ist.

Das Chlor ist das empfindlichste Reagens, um die kleinsten Mengen von Brommetall oder von Bromwasserstoffsäure in einer Auflösung oder in einem Salzgemenge aufzufinden. Man setzt zu der concentrirten Auflösung des Salzgemenges vorsichtig Chlorwasser (bei kleinen Mengen von Brom nur einige Tropfen), und schüttelt sie in einer Flasche oder in einem Reagensglase mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether (S. 724). Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs bei einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasser auch eine Färbung eintritt, wenn auch kein Brom vorhanden ist. Die Farbe ist aber dann nicht rein gelblich, sondern grüngelb, wie die Farbe des Chlorwassers, und nie intensiv. Bei Gegenwart von Jod mufs man etwas mehr Chlorwasser hinzufügen, als nöthig ist, um alles Jod in Jodsäure überzuführen (S. 705).

Wenn man auf diese Weise in einem Salzgemenge nicht deutlich Brom findet, so kann man dasselbe mit Weingeist digeriren. Man verdampft darauf den Weingeist von der Auflösung, löst den trockenen Rückstand in wenig Wasser auf, und behandelt die Auflösung auf die angeführte Weise mit Chlorwasser und Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether.

Wird Stärkekleister zu einer farblosen Auflösung von Brommetallen gesetzt, so geschieht keine Veränderung. Fügt man indessen etwas Chlorwasser hinzu, so entsteht die gelb-orangerothe Färbung des Bromstärkmehls (S. 724), welche aber durch mehr hinzugefügtes Chlorwasser wieder verschwindet. Durch geringe Mengen von hinzugefügtem Schwefelwasserstoffwasser oder von schweflichter Säure wird die Färbung wieder hervorgebracht; verschwindet aber wiederum durch eine gröfsere Menge dieser reducirenden Substanzen. Diese Färbung ist aber nicht sehr charakteristisch, und man bedient sich des Stärkmehls mehr, um Brommetalle von Jodmetallen zu unterscheiden, als um erstere in Auflösungen zu entdecken. — Das Brom kann übrigens durch Stärkmehl in seinen Verbindungen nur gut erkannt werden, wenn diese frei von Jod sind.

Werden Bromsilber, Bromblei und andere nicht flüchtige Brommetalle mit kohlensaurem Alkali gemengt und geschmolzen, so werden sie, wie die entsprechenden Chlormetalle, zerlegt (S. 709), und es bildet sich alkalisches Brommetall.

Werden die Brommetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln die meisten von ihnen Brom, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine gelbe, der salpetrichten Säure ähnliche Farbe sehr gut bei Tage, weniger gut bei Licht erkannt werden kann. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure. Einige Brommetalle werden durch Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. Quecksilberbromid. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des sauren schwefelsauren Kali's bedienen, und dies mit dem Brommetall in einer kleinen, unten zugeschmolzenen Glasröhre schmelzen. — Wird eine Lösung von einem reinen alkalischen Brommetall mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so bleibt sie farblos.

Werden Brommetalle mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali zusammengerieben, und mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte übergossen, und diese darauf mäfsig erwärmt, so destillirt, ähnlich wie bei Anwendung von Chlormetallen, unter gleichen Umständen (S. 710) eine blutrothe Flüssigkeit über, welche indessen aus reinem Brom besteht und, mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt, eine farblose Auflösung giebt, welche nur Bromammonium enthält. Enthält indessen das angewandte Brommetall eine kleine Menge von Chlormetall, so wird hierbei das Ammoniak mehr oder weniger gelblich durch chromsaures Ammoniak gefärbt, weil neben dem freien Brom auch Chromoxychlorid überdestillirt war. Dies ist eine sichere Methode, um eine Einmengung von selbst kleinen Mengen von Chlormetall in einem Brommetalle zu entdecken.

Beim Erhitzen scheinen sich die Brommetalle den Chlormetallen ähnlich zu verhalten.

Vor dem Löthrohre giebt ein Brommetall, wenn es zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, der Flamme eine blaue Farbe, wie es bei Chlormetallen unter denselben Umständen der Fall ist, nur zieht sich die Farbe der Flamme, die durch Brommetalle hervorgebracht wird, mehr ins Grünliche, besonders an den Rändern der Flamme (Berzelius).

Durch das Spectrum des Kupferbromürs, welches ganz auf dieselbe Weise, wie das des Kupferchlorürs (S. 711), erhalten werden kann, läfst sich die Gegenwart des Broms mit Sicherheit erkennen. Ist gleichzeitig Chlor vorhanden, so erblickt man sowohl die Linien des Kupferchlorürs als die des Kupferbromürs. Handelt es sich um die Nachweisung geringer Mengen von Brommetallen in grofsen Mengen von Chlormetallen, so kann man die mit etwas Salpetersäure

versetzte Auflösung mit einer nur geringen Menge von salpetersaurem Silberoxyd versetzen, und den dadurch entstehenden Niederschlag nach dem Schütteln und Filtriren auf die angegebene Weise mit dem Spectralapparat untersuchen (A. Mitscherlich). Um geringe Mengen von Chlormetallen bei einem grofsen Ueberschufs von Brommetallen aufzufinden, untersucht man den nach dem S. 726 angegebenen Verfahren erhaltenen Niederschlag von Chlorsilber durch den Spectralapparat.

Die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle erkennt man also in Auflösungen an den Niederschlägen, welche in denselben durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehen. Das Bromsilber unterscheidet sich von allen Niederschlägen, welche durch salpetersaures Silberoxyd in den Auflösungen der Substanzen, von denen bisher geredet ist, gefällt werden, wie das Chlorsilber durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Wie sich beide von einander unterscheiden, ist oben, S. 726 angegeben worden. — In den in Wasser unlöslichen Brommetallen erkennt man die Gegenwart des Broms auf die Weise, wie es beim Bromsilber, S. 726, angegeben worden ist. Auch kann aus ihnen der Bromgehalt durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali abgeschieden werden.

Unterbromichte Säure. BrO.

Die wasserfreie Säure ist noch nicht dargestellt. Eine Lösung derselben oder eines ihrer Salze erhält man meistens auf ähnliche Weise, wie die Lösung der unterchlorichten Säure, nur erleidet die unterbromichte Säure weit leichter eine Zersetzung. Die Lösung dieser Säure, welche man durch Schütteln von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Bromwasser erhält, ist strohgelb, reagirt sauer und wirkt stark bleichend. Bei starkem Erhitzen dieser Lösung wird die unterbromichte Säure zersetzt, doch gelingt es, in einem fast luftleeren Raume die verdünnte Lösung zu destilliren (Dancer).

Gegen Reagentien zeigt die Lösung der unterbromichten Säure ein ähnliches Verhalten, wie die unterchlorichte Säure (S. 712).

Bromsäure. BrO^5.

Die Bromsäure bildet in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farblose, oft schwach röthliche Flüssigkeit, welche nicht bei erhöhter Temperatur abgedampft und destillirt werden kann, ohne dafs sie ganz, oder ein bedeutender Theil derselben, in Brom und in Sauerstoff zer-

setzt wird. Sie röthet das Lackmuspapier, und bleicht es später, wenn es mit der Säure erhitzt worden ist.

Durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure und Schwefelsäure wird die Bromsäure auf eine ähnliche Weise zersetzt, wie die Chlorsäure (S. 719), und Brom wird dabei frei. Bromwasserstoffsäure zersetzt sie ebenfalls unter Abscheidung von Brom, stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlorbrom.

Die Bromsäure bildet mit einigen Basen, welche mit der Chlorsäure im Wasser auflösliche Salze geben, Verbindungen, die schwerlöslich oder unlöslich sind.

In der Auflösung des bromsauren Kali's entsteht durch Chlorbaryum sogleich kein Niederschlag; nach kurzer Zeit aber setzt sich eine reichliche krystallinische Fällung von bromsaurer Baryterde ab.

Chlorcalcium erzeugt keinen Niederschlag.

Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, auch wenn das bromsaure Kali kein Brommetall enthält, ein weifser Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist. Er ist fast, aber nicht vollkommen unlöslich in Wasser. Durch Ammoniak wird er aufgelöst; übersättigt man die ammoniakalische Auflösung durch verdünnte Salpetersäure, so entsteht zuerst, auch bei bedeutenden Mengen von aufgelöstem bromsaurem Silberoxyd, nur eine Opalisirung, nach einiger Zeit aber ein Niederschlag, während die Flüssigkeit durch freies Brom etwas röthlichbraun wird. Vom Chlorsilber unterscheidet sich dieser Niederschlag dadurch, dafs er durch die Einwirkung des Lichts langsamer geschwärzt wird; mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, verwandelt er sich in Chlorsilber, während dabei Brom frei wird, das beim Erhitzen als röthlicher Dampf entweicht, und mit Kohle gemengt, verpufft er, wie die bromsauren Salze überhaupt, beim Erhitzen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen weifsen, in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslichen Niederschlag; nach langem Stehen indessen löst er sich unter Zersetzung darin auf. In Chlorwasserstoffsäure indessen ist er leicht löslich; die Lösung enthält Quecksilberchlorid.

Salpetersaures Bleioxyd giebt in den concentrirten Auflösungen der bromsauren Salze einen weifsen Niederschlag, in verdünnten aber nicht. Nach längerer Zeit bilden sich aber in einer solchen Flüssigkeit Krystalle von bromsaurem Bleioxyd.

Wird zu der Auflösung eines bromsauren Salzes concentrirte Schwefelsäure gesetzt, so wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich röthlich gefärbt, und es entweichen Dämpfe von Brom,

die den leeren Raum des Glases anfüllen. Eine verdünnte Auflösung des bromsauren Salzes wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefärbt. Aber eine solche farblose Lösung kann schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Indigolösung entfärben. — Enthält die Auflösung des bromsauren Salzes aber eine, auch nur geringe Menge eines Brommetalls, so wird sie durch Schwefelsäure sogleich gelblich durch ausgeschiedenes Brom. Werden die bromsauren Salze im festen Zustande mit Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich sogleich aus ihnen Bromgas und Sauerstoffgas. Ersteres kann selbst in kleinen Mengen an seiner Farbe erkannt werden. Es bildet sich dabei kein überbromsaures Salz. In manchen bromsauren Salzen, wie z. B. in der bromsauren Baryterde, wird die Bromsäure nicht in der Auflösung, sondern nur im festen Zustande auf die erwähnte Art zersetzt.

Auch Salpetersäure zersetzt auf eine ähnliche Weise die Auflösung eines bromsauren Salzes, wie Schwefelsäure, nur minder energisch.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die concentrirte Auflösung eines bromsauren Salzes sogleich gelbgrün; es entwickelt sich, gewöhnlich unter Brausen, ein Geruch nach chlorichter Säure. In einer verdünnten Auflösung bildet sich durch Chlorwasserstoffsäure Chlorbrom.

Durch Bromwasserstoffsäure wird die Auflösung eines bromsauren Salzes sogleich unter Bildung von freiem Brom zersetzt, auch wenn sie stark verdünnt ist.

Jodwasserstoffsäure oder eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Auflösung von Jodkalium werden ebenfalls sogleich unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt die Auflösung des bromsauren Kali's. Es bildet sich Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure unter Absetzung von Schwefel.

Die bromsauren Salze werden im festen Zustande durch Glühen auf eine ähnliche Weise wie die chlorsauren Salze unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt und in Brommetalle verwandelt. Es bildet sich dabei in keiner Periode der Zersetzung ein überbromsaures Salz. Manche bromsauren Salze hinterlassen beim Glühen die Base im oxydirten Zustande, und geben ein Gemenge von Sauerstoff- und von Bromgas.

Die bromsauren Salze verpuffen mit fast gleicher Heftigkeit, wie die chlorsauren Salze, wenn sie mit verbrennlichen Körpern erhitzt werden. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursacht das bromsaure Kali, wie das chlorsaure Kali, sehr starke Explosionen.

Die bromsauren Salze haben also die meiste Aehnlichkeit mit chlorsauren Salzen. Von diesen unterscheiden sie sich dadurch, daſs sie in ihren Auflösungen einen Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd erzeugen, und daſs sie im festen Zustande durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure kein gelbgrünes, sondern ein rothbraunes Gas entwickeln. Von anderen Salzen unterscheiden sie sich dadurch, daſs sie heftig verpuffen, wenn sie mit brennbaren Stoffen gemengt erhitzt, oder in einem eisernen Mörser stark gerieben werden.

Ueberbromsäure. BrO^7.

Dieselbe bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure unter Entwickelung von Chlor. Sie läſst sich auf dem Wasserbade ohne Zersetzung zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit concentriren, und wird wie die Ueberchlorsäure weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von schweflichter Säure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie bildet mit Kali, Baryt und Bleioxyd in Wasser schwerlösliche Verbindungen (Kämmerer).

LVIII. Jod. J.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, krystallinischer Körper von schwarzer Farbe. Sein specifisches Gewicht ist 4,947. Der Geruch desselben hat Aehnlichkeit mit dem des Chlors, doch ist er weit schwächer. Es ist sehr weich, zerreiblich, und läſst sich pulvern. Es schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur als die des kochenden Wassers, ungefähr bei 107°, zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, welche bei ungefähr 180° kocht, und sich verflüchtigt; das Jodgas hat eine schöne, ausgezeichnete violettrothe Farbe. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Jod etwas. Wenn man Jod in einem groſsen weiſsen Glase aufbewahrt, so ist der leere Raum des Glases besonders während der Sommermonate sehr schwach violett gefärbt.

Das Jod ist höchst wenig in Wasser löslich, die Auflösung hat eine schwach bräunliche Farbe; es löst sich aber leicht darin auf, wenn das Wasser Salze, namentlich Jodmetalle enthält. Eine gesättigte Lösung von Jodkalium löst rasch viel Jod auf, ein Theil desselben scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in kleinen Krystallen aus.

In diesen Auflösungen des Jods, welche eine braune Farbe haben, ist das Jod mit einer so schwachen Verwandtschaft gebunden, daſs wir es als freies Jod betrachten können; es verhält sich wenigstens gegen Reagentien in diesen braunen Lösungen wie freies Jod. Das Jod zerstört die Pflanzenfarben lange nicht so stark wie Chlor und

Brom. Das Jod färbt wie Salpetersäure die Haut des menschlichen Körpers gelb; es verschwindet jedoch diese Färbung nach einiger Zeit von selbst. Die Farbe einer Indigoauflösung wird durch Jod, welches in Wasser suspendirt ist, erst nach sehr langer Zeit zerstört; beim Erhitzen aber bald. Lackmuspapier wird durch Jodwasser nicht gebleicht, auch nicht durch eine alkoholische Jodauflösung. Eben so wenig wird die Farbe der Lackmustinctur bei gewöhnlicher Temperatur durch suspendirtes Jod zerstört.

Gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen der Hydrate der Alkalien verhält sich das Jod ähnlich wie Chlor und Brom. Mit Ammoniak bildet es Jodammonium und Jodstickstoff, der sich als ein unlösliches schwarzes Pulver absondert, welches sehr leicht bei einem Druck heftig detonirt.

Die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's wird durch Jod langsam zerstört; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit braun, und setzt Manganoxydhydrat ab; das Jod wird zu Jodsäure oxydirt. Durch Kochen wird diese Zersetzung befördert.

Reducirende Substanzen, wie schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff, unterschweflichtsaures Natron, Zinnchlorür, metallisches Zink mit Schwefelsäure entfärben eine Jodlösung.

Die kleinsten Mengen von freiem Jod können durch die Erzeugung der blauen Verbindung desselben mit Stärkmehl erkannt werden. Die Auflösung des Stärkmehls in heifsem Wasser (der sogenannte Kleister) ist das vortrefflichste Reagens für freies Jod. Setzt man zu Stärkmehlkleister, der noch mit vielem Wasser verdünnt sein kann, eine geringe Menge einer Auflösung von Jod in Alkohol, oder in anderen Auflösungsmitteln, so wird das Ganze sogleich tief blau und bei gröfsern Mengen scheinbar schwarz gefärbt. Nur bei äufserst geringen Mengen von freiem Jod kann die Farbe röthlich oder violett erscheinen; kühlt man eine solche Lösung bis nahe an 0° ab, so wird die Färbung deutlicher. Ist zu wenig Stärkkleister gegen eine grofse Menge von freiem Jod vorhanden, so ist die Farbe der Verbindung nicht blau, sondern dunkelgrün. Wird das Stärkemehl, in kaltem Wasser suspendirt, mit einer alkoholischen Jodauflösung behandelt, so werden nur die Stärkemehlkörner schwarzblau gefärbt; es ist daher immer besser, zu Reactionen den Stärkekleister anzuwenden, den man am besten frisch bereitet, weil er mit der Zeit verdirbt.

Die blaue Verbindung ist in Wasser, das Salze oder Säuren aufgelöst enthält, nicht löslich, wohl aber etwas in reinem Wasser, und sie ertheilt der Lösung eine blaue Farbe. Verdünnt man sie mit sehr vielem Wasser, so setzt die Verbindung sich als Bodensatz ab. Wird die Lösung im sehr verdünnten Zustande in einem Kolben erhitzt, aber nicht bis zum Kochen, so wird sie farblos; nach dem Erkalten be-

kommt sie aber die blaue Farbe wieder. Man kann diesen Versuch sehr oft mit demselben Erfolge wiederholen: hat man aber das Ganze zu stark, bis zum Kochen erhitzt, oder gar einige Zeit hindurch gekocht, so kommt die blaue Farbe nach dem Erkalten nicht wieder zum Vorschein (Lassaigne).

Setzt man zu der blauen Verbindung Kalihydratauflösung, so wird die blaue Farbe sogleich zerstört, und das Ganze wird farblos. Aber eine Säure stellt dann die blaue Farbe wieder her. — Auch durch Chlor- und Bromwasser wird die blaue Farbe der Jodstärke zerstört. Wenn die blaue Jodstärke durch allmäliges Zusetzen von Chlorwasser entfärbt wird, so wird sie vor der völligen Entfärbung erst weinroth. Durch allmäliges Zusetzen von Bromwasser hingegen wird die blaue Jodstärke vor der Entfärbung braunroth. Durch vorsichtiges Hinzusetzen von Schwefelwasserstoffwasser, von schweflichter Säure, von Zinnchlorür, von phosphorichter Säure, von arsenichter Säure oder anderen reducirenden Reagentien kann dann die blaue Farbe wieder hergestellt werden; ein Uebermaafs dieser Substanzen zerstört sie aber wiederum. — Auch eine Auflösung von Quecksilberchlorid zerstört die blaue Farbe der Jodstärke. — Zu allen diesen und den folgenden Versuchen mufs ein höchst dünnflüssiger Stärkekleister angewandt werden, in welchem keine Klümpchen suspendirt enthalten sind.

Auf ähnliche Weise, wie durch Stärkekleister, kann das Jod noch durch andere Stoffe in sehr kleinen Mengen entdeckt werden. Es ist namentlich das Chloroform, doch ist es etwas weniger empfindlich. Das freie Jod löst sich in Chloroform mit einer sehr schönen Purpurfarbe auf. Mengt man eine braune alkoholische Lösung von Jod, oder eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung mit wenig Chloroform, so bleibt anfangs die Lösung braun, durch mehr Chloroform aber wird sie purpurfarben, und schüttelt man das Ganze mit Wasser, so sondert sich das purpurfarbene jodhaltige Chloroform ab, während das Wasser farblos erscheint, wenn die gehörige Menge von Chloroform hinzugefügt worden ist. Setzt man einen Ueberschufs von Chlorwasser hinzu, so wird die Farbe des Chloroform heller und verschwindet in dem Augenblick, wo das hinzugesetzte Chlor hinreicht, das Jod in Jodsäure überzuführen. Ist gleichzeitig Brom vorhanden, so wird das Chloroform durch noch mehr Chlorwasser wieder gefärbt (S. 724), während es bei Abwesenheit von Brom farblos bleibt. Dies Verfahren ist sehr geeignet zur Auffindung von Brom neben Jod. Fügt man eine Lösung von Kalihydrat zu purpurfarbenem jodhaltigem Chloroform und schüttelt, so wird das Chloroform farblos; durch Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird es wiederum purpurfarben, doch nicht so

stark wie zuvor, besonders wenn die Kalilösung sehr verdünnt angewandt wird.

Auf ähnliche Weise wie Chloroform wird auch **Schwefelkohlenstoff** durch Jod purpurfarben und zeigt ganz das beschriebene Verhalten.

Aether wird unter denselben Umständen braun gefärbt, und bleibt längere Zeit braun, während der durch Brom gefärbte Aether nach einiger Zeit farblos wird. Durch einen Ueberschufs von Chlor wird die Lösung des Jods in Aether farblos.

Die Reaction auf Jod vermittelst Schwefelkohlenstoffs bei äufserst kleinen Mengen von Jod ist noch empfindlicher als die des Chloroforms, und in einigen Fällen selbst empfindlicher als die des Stärkekleisters.

Jodwasserstoffsäure. HJ.

Die Jodwasserstoffsäure ist im reinen Zustande gasförmig und dem Chlor- und Bromwasserstoffsäuregas ähnlich; doch wird sie leichter als diese durch solche Substanzen, welche sich mit dem Wasserstoff verbinden, zersetzt. Auch durch Behandlung mit mehreren Metallen, welche sich mit Jod unter Abscheidung von Wasserstoffgas verbinden, wird sie leichter zersetzt; so z. B. durch Quecksilber.

Das Gas löst sich aufserordentlich leicht in Wasser auf; die Auflösung ist farblos und gleicht der flüssigen Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Beim Kochen wird die Auflösung concentrirter oder verdünnter, je nachdem sie weniger oder mehr als 57 Proc. Jodwasserstoffgas enthält. An der Luft färbt sich die flüssige Jodwasserstoffsäure zuerst gelb, und nach und nach dunkelbraun, indem der Wasserstoff durch die Luft oxydirt wird, und das frei gewordene Jod sich in der noch unzersetzten Säure auflöst.

Gegen Metalle verhält sich die Jodwasserstoffsäure ähnlich wie die Chlorwasserstoffsäure (S. 705), sie wird jedoch, besonders wenn sie concentrirt ist, von einigen Metallen wie Silber zersetzt, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen.

Durch Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet die wässerige Jodwasserstoffsäure ähnliche Veränderungen, wie die Auflösungen der Jodmetalle, von welchen weiter unten die Rede sein wird. Metallische Superoxyde, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd entziehen ihr auf gleiche Weise Wasserstoff, wie dem Chlorwasserstoff (S. 706) und dem Bromwasserstoff (S. 725), und verwandeln sie in Jod.

Die Jodwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle **Jodmetalle**; diese sind zwar den Chlor- und Brommetallen in mancher Hinsicht ähnlich, doch unterscheiden sich viele Jodmetalle von diesen

durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien, der Erden und mit einigen anderen Metallen lösen sich in Wasser auf. Diese Auflösungen sind farblos; sie können aber viel Jod auflösen, wodurch sie eine braune Farbe erhalten. Die in Wasser unlöslichen Jodmetalle sind oft charakteristisch gefärbt, weshalb auch eine Auflösung von Jodkalium als Reagens für Auflösungen gewisser Metalloxyde angewandt wird. Des Verhaltens der Jodkaliumauflösung gegen diese Metalloxyde ist daher schon im Vorhergehenden erwähnt worden; jedoch ist das Jodkalium nicht in allen Fällen als Reagens sehr zu empfehlen, weil die dadurch bewirkten Niederschläge in einem Uebermaafse des Fällungsmittels mehr oder weniger auflöslich sind.

Die Verbindungen des Jods mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zwar flüchtig, doch weit weniger als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen.

S a l p e t e r s a u r e s S i l b e r o x y d bewirkt in den Auflösungen der Jodmetalle einen gelblichen Niederschlag von Jodsilber, welcher stärker gelblich ist als der Niederschlag des Bromsilbers. Durch Erzeugung dieses Niederschlages kann man die Auflösung der Jodmetalle und die freie Jodwasserstoffsäure erkennen, da er, wie das Chlorsilber, das Bromsilber und das bromsaure und jodsaure Silberoxyd, in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, von den letzteren aber sich dadurch unterscheidet, dafs er von freiem Ammoniak fast gar nicht aufgelöst wird, sondern dadurch nur eine weifse Farbe erhält (S. 342). — Wenn die Auflösung eines Jodmetalles zugleich ein Chlormetall enthält, so läfst sich die Gegenwart des Jodmetalles an der Unlöslichkeit des durch salpetersaures Silberoxyd erhaltenen Niederschlags in Ammoniak, so wie durch andere Mittel, sehr leicht erkennen; die Gegenwart des Chlormetalles kann in diesem Falle jedoch leicht übersehen werden. Es ist dann am besten, zu der Flüssigkeit, in welcher durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd ein Niederschlag entstanden ist, Ammoniak im Ueberschufs zu setzen, und darauf die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure zu übersättigen. Entsteht dadurch ein starker Niederschlag, so war in der Auflösung des Jodmetalles auch ein Chlormetall enthalten; entsteht dadurch aber nur eine Opalisirung, so war entweder gar kein Chlormetall vorhanden, oder doch nur eine sehr geringe Menge desselben. Wenn ein Jodmetall ein Brommetall enthält, so kann die Gegenwart des letzteren auf dieselbe Weise gefunden werden. — Leitet man über Jodsilber bei erhöhter Temperatur einen Strom von Chlorgas oder Bromgas, so wird es vollständig in Chlor- oder Bromsilber verwandelt, während Jod frei wird. Eine ähnliche Zersetzung

findet statt, wenn man frisch gefälltes Jodsilber mit Chlor- oder Bromwasser oder mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von salpetrichtsaurem Kali übergiefst; es bildet sich Chlor- oder Bromsilber, Jod wird frei, und färbt das Chlorsilber braun; beim Erhitzen füllt sich das Reagensglas mit Joddampf. — Durch Chlor- oder Bromwasserstoffsäure wird Jodsilber nicht zersetzt.

Frisch gefälltes Chlorsilber und Bromsilber werden durch eine Lösung von Jodkalium sogleich gelb gefärbt und in Jodsilber verwandelt. Aus einer Lösung, die ein Jod-, ein Brom- und ein Chlormetall enthält, wird beim allmäligen Hinzusetzen von salpetersaurem Silberoxyd unter tüchtigem Schütteln zuerst alles Jod als Jodsilber, dann alles Brom als Bromsilber und zuletzt alles Chlor als Chlorsilber gefällt. Es ist dies ein sehr gutes Mittel, um geringe Mengen von Jod und Brom von der gröfsten Menge des Chlors, wenn dieses überwiegend vorhanden ist, zu trennen.

Schüttelt man ein Gemenge von Jodsilber und auch einer nur geringen Menge von Bromsilber mit etwas Jodkaliumlösung, so bildet sich Bromkalium, und in der filtrirten Lösung läfst sich dann das Brom leicht nachweisen. Enthält aber das Gemenge auch Chlorsilber, so ist in der geschüttelten Lösung Chlorkalium vorhanden. Es ist hierbei übrigens das zu beachten, was S. 726 bei diesem Verfahren angegeben ist.

Salpetersaures Palladiumoxydul bringt in den Auflösungen, selbst von den kleinsten Mengen von Jodmetallen, einen tief schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür hervor. Der Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit gut und vollständig ab. Palladiumchlorür wirkt eben so, nur setzt sich der Niederschlag nicht gut ab, sondern bleibt lange suspendirt. In Salpetersäure ist die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich, wohl aber in einem grofsen Ueberschufs des Jodmetalls. Die Auflösung hat eine sehr dunkelbraune Farbe. — In einer Lösung eines alkalischen Chlormetalls hingegen ist das Palladiumjodür nicht löslich.

Um selbst sehr kleine Mengen von Brommetall in gröfseren Mengen von Jodmetall mit Sicherheit zu erkennen, kann die Lösung mit Palladiumchlorür oder mit salpetersaurem Palladiumoxydul im Ueberschufs versetzt werden. Im letzteren Falle ist es zweckmäfsig, zur Lösung etwas Chlornatrium hinzuzufügen, wenn nicht schon Chlormetall in der Lösung vorhanden war. Man erwärmt das Ganze, und scheidet das Palladiumjodür durch Filtration ab. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoffwasser; behandelt man dann die vom Schwefelpalladium filtrirte Flüssigkeit, ohne vorher den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben, mit Chlorwasser und mit Aether, Chloroform oder

Schwefelkohlenstoff (S. 724), so findet man die kleinsten Mengen von Brom mit Sicherheit.

Setzt man zu einer Auflösung eines alkalischen Jodmetalls schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein durch freies Jod braun gefärbter Niederschlag von Kupferjodür (S. 308).

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls Chlor- oder Bromwasser, so bildet sich ein Chlor- oder Brommetall und Jod wird frei, welches sich als grauschwarzes Pulver zum gröfsten Theil abscheidet, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, und das Jodmetall fast vollständig durch das zugefügte Chlor oder Brom zersetzt ist. Das Verhalten des freien Jods gegen Chlor- und Bromwasser ist schon S. 705 und S. 724 angegeben. Wie Chlorwasser verhält sich auch eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Chlorkalk.

Rothe rauchende Salpetersäure oder salpetrichte Säure zu einer auch verdünnten Auflösung eines Jodmetalls gesetzt, machen das Jod frei, oxydiren dasselbe aber, auch wenn sie im Ueberschufs angewendet werden, nicht zu Jodsäure. Verdünnte reine Salpetersäure scheidet aus der Lösung eines Jodmetalls kein freies Jod aus, wenigstens nicht sogleich; legt man dann aber ein Stückchen Zink in die Lösung, so bildet sich salpetrichte Säure, welche sofort Jod frei macht.

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls oder zu der farblosen Jodwasserstoffsäure Stärkekleister, so entsteht keine Veränderung. Fügt man dann aber etwas Chlor- oder Bromwasser hinzu, so entsteht die blaue Farbe der Jodstärke, die jedoch sogleich zerstört wird, wenn ein Uebermaafs des Chlors oder Broms hinzugesetzt wird (S. 735). Um daher die kleinsten Mengen eines aufgelösten Jodmetalls auf diese Weise aufzufinden, ist es am besten, sich eines mit vielem Wasser verdünnten Chlorwassers zu bedienen, und dieses tropfenweise hinzuzufügen. Sollte durch Versehen ein Ueberschufs von Chlorwasser hinzugefügt sein, so kann man ein Stück Zink in die Flüssigkeit bringen und dann so viel verdünnte Schwefelsäure hinzufügen, dafs eine langsame Wasserstoffgasentwickelung stattfindet. Es erscheint dann die blaue Farbe nach einiger Zeit wieder, verschwindet aber wiederum durch längere Einwirkung des Zinks.

Enthält das Jodmetall Brom, so entsteht durch vorsichtiges Zusetzen von Chlorwasser zuerst die blaue Farbe; durch mehr Chlorwasser verschwindet dann diese, und es erscheint die Farbe der Bromstärke, doch nicht ganz rein, sondern etwas bräunlicher, als bei Abwesenheit von Jod.

Eben so wie Chlor- und Bromwasser die blaue Farbe erzeugen, wenn dieselben zu der Auflösung eines Jodmetalls oder der Jodwasserstoffsäure, die Stärke enthält, gesetzt werden, so thut dies auch rothe

rauchende mit Wasser vermischte Salpetersäure, oder salpetrichte Säure, oder Salpetersäure und Zink, und diese können in einem bedeutenderen Uebermaafs hinzugefügt werden, ohne die Farbe wieder zu zerstören.

Hat man zu der Auflösung eines Jodmetalls so viel von einer Auflösung von Quecksilberchlorid gesetzt, dafs sich das entstandene rothe Quecksilberjodid in dem überschüssigen Quecksilberchlorid aufgelöst hat, und man fügt dann Stärkemehl hinzu, so kann keine blaue Jodstärke durch Chlorwasser erzeugt werden.

Fügt man zu der Lösung eines Jodmetalls Chloroform, oder Schwefelkohlenstoff und dann Chlorwasser, so treten die S. 735 beschriebenen Reactionen ein.

Hat man in einem Salzgemenge, in welchem Spuren eines Jodmetalls enthalten sein können, durch die beschriebenen Methoden keine deutlichen Anzeichen von Jod gefunden, so mufs man dasselbe mit Weingeist digeriren; von der weingeistigen Auflösung, die von dem Ungelösten abgegossen wird, wird der Weingeist abgedampft, der trockne Rückstand sodann in wenig Wasser aufgelöst, und die Auflösung auf eine der oben angeführten Weisen behandelt.

Man kann auch in diesem Falle den trocknen Rückstand mit einigen Tropfen Wasser in ein Reagensglas bringen und nach Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid mäfsig erhitzen. Ein mit Stärkekleister getränktes Papier, mit dem man die Oeffnung des Glases verschliefst, wird bei Anwesenheit von Jod mehr oder weniger blau gefärbt.

Aehnlich wie Chlor gegen Jodmetalle, verhält sich die Modification des Sauerstoffs, welche man Ozon nennt. Um zu sehen, ob Gasarten, namentlich die atmosphärische Luft davon enthält, bringt man mit denselben Papierstreifen in Berührung, welche mit einer Lösung von Jodkalium getränkt worden sind, zu welcher etwas Stärkekleister hinzugefügt worden ist. Sie färben sich mehr oder minder violett durch Einwirkung eines geringen Ozongehalts.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Auflösungen der Jodmetalle, es bildet sich Chlormetall und Jodwasserstoffsäure, die allmälig durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird (S. 736). Wenn aber die Chlorwasserstoffsäure die geringste Spur von freiem Chlor enthält, oder das Jodmetall ein Jodsäuresalz, so bildet sich sofort freies Jod.

Verdünnte reine Salpetersäure verhält sich gegen Jodmetalle wie Chlorwasserstoffsäure; beim Erhitzen wird aber die Jodwasserstoffsäure oxydirt unter Abscheidung von Jod.

Schwefelsäure, welche stark verdünnt ist, verhält sich gegen die Auflösungen der Jodmetalle, wie Chlorwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt aber die Auflösung sogleich gelb, indem

sich Jod und schweflichte Säure bildet. Wenn Jodmetalle im festen Zustande in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt werden, so entwickelt sich Jodgas, das an seiner charakteristischen violetten Farbe leicht zu erkennen ist; zugleich bildet sich auch schweflichte Säure und selbst Schwefelwasserstoffgas, aber keine Jodwasserstoffsäure. Auf diese Weise werden selbst solche Jodmetalle zerlegt, deren entsprechende Chlor- und Bromverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzen lassen, wie z. B. Quecksilberjodid. Mengt man das Jodmetall mit Mangansuperoxyd, oder mit Mennige oder Bleisuperoxyd, und erhitzt es dann mit Schwefelsäure, so entwickelt sich nur Jodgas und keine schweflichte Säure. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des sauren schwefelsauren Kali's bedienen, und dies auf ähnliche Weise, wie bei Erkennung der Brommetalle, anwenden (S. 729). Fügt man zu einer Lösung von chlorsaurem Kali eine Lösung von Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure, so wird bei gewöhnlicher Temperatur die Chlorsäure allmälig zersetzt, indem sich freies Jod bildet, rasch beim Erhitzen. Bei einem Ueberschufs von chlorsaurem Kali bildet sich Jodsäure.

Eine Lösung von bromsaurem Kali mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure versetzt, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen starken Niederschlag von Jod. Bei einem Ueberschufs von bromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich Bromjod (S. 724).

Werden Jodsilber, Jodblei und andere nicht flüchtige Jodmetalle mit kohlensaurem Kali gemengt und geschmolzen, so werden sie wie die entsprechenden Chlormetalle zerlegt (S. 709), und es bildet sich ein alkalisches Jodmetall.

Bei der Behandlung der Jodmetalle mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird nur Jod entwickelt. Wenn ein Gemenge von einem Jodmetall mit einem Chlormetall auf dieselbe Weise behandelt wird, so erhält man kein Chromsuperbioxychlorid (S. 710), sondern es entwickelt sich im Anfange Chlorgas, und später zeigt sich Joddampf, so dafs sich selbst kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalles sehr überwiegend ist, zeigt sich Chromsuperbioxychlorid.

Beim Erhitzen an der Luft werden die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien nur wenig zersetzt, sie verflüchtigen sich aber bei einer starken Hitze. Die übrigen Jodmetalle erleiden gröfstentheils beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung; gewöhnlich entwickelt sich dabei Jod in violetten Dämpfen, und es bleibt Oxyd zurück.

Vor dem Löthrohr ertheilen die Jodmetalle, wenn sie zu einer

Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt werden, der Flamme eine schöne smaragdgrüne Farbe (Berzelius).

Durch den Spectralapparat läfst sich das Jod an dem Spectrum des Kupferjodürs erkennen, welches sich grade so herstellen läfst, wie dies beim Chlor (S. 711) angegeben ist. Auch wenn neben Jod Brom und Chlor vorhanden sind, lassen sich doch einzelne Linien des Spectrums des Kupferjodürs erkennen. Sind nur sehr geringe Mengen von Jod neben viel Brom und Chlor vorhanden, so versetzt man die mit Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit einer nur geringen Menge von salpetersaurem Silberoxyd, schüttelt die Lösung einige Zeit, und untersucht dann den Niederschlag, welcher alles Jod und nur einen Theil des Broms oder Chlors enthält (S. 738), vor dem Spectralapparat (A. Mitscherlich).

Wenn das Jod mit einem Metalle verbunden ist, und sich diese Verbindung in Wasser auflöst, so ist es also am besten, das Jod darin durch Stärkekleister und salpetrichte Säure enthaltende Salpetersäure oder Chlorwasser zu entdecken. Ist hingegen die Verbindung, welche man auf Jod untersucht, in Wasser und in verdünnter Salpetersäure unlöslich, so ist es am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, oder mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen, um die violetten Dämpfe des Jods zu erhalten. Im ersteren Falle ist es gut, der Substanz etwas Braunstein zuzusetzen, um das Entstehen der schweflichten Säure zu verhindern. Ist die Quantität des Jods zu gering, um deutlich violette Dämpfe zu entwickeln, so kann man sich von der Gegenwart desselben auf die Weise überzeugen, dafs die Verbindung mit Braunstein gemengt, in eine Flasche gethan und mit Schwefelsäure übergossen wird. In dem leeren Raum der Flasche bringt man dann ein Stück Papier an, das mit Stärkekleister überstrichen worden ist; am besten klemmt man es zwischen den Hals der Flasche und den Stöpsel. Nach einiger Zeit bläut sich dies Papier selbst bei sehr geringen Mengen von Jod in der Verbindung.

In Auflösungen kann die Gegenwart eines Jodmetalls auch durch die Auflösung des Palladiumoxyduls erkannt werden.

Unterjodichte Säure. JO.(?)

Diese Sauerstoffverbindung des Jods entsteht auf ähnliche Weise wie die unterbromichte und unterchlorichte Säure; in reinem Zustande ist sie noch nicht dargestellt. Setzt man eine Auflösung von Jod zu einer verdünnten Lösung von Kalihydrat oder zu Lösungen von kohlensaurem, saurem kohlensaurem, essigsaurem oder phosphorsaurem Natron, so verschwindet die Farbe des Jods mehr oder weniger schnell, und die Lösungen nehmen einen saffranartigen Geruch an.

Anwesenheit von Jodkalium verhindert oder verzögert doch das Verschwinden der Farbe des Jods. Säuren machen aus dieser Lösung Jod frei. Unterschweflichtsaures Natron scheint dadurch nicht verändert zu werden. Salpetersaures Silberoxyd oder Chlorsilber bewirken, das erstere sogleich, das letztere in kurzer Zeit, die Bildung von Jodsilber und jodsaurem Silberoxyd.

Jodsäure. JO^5.

Die krystallisirte Jodsäure löst sich leicht in Wasser auf, in Alkohol ist sie wenig löslich, und wird von demselben nicht wesentlich zersetzt. An der trocknen Luft erleidet sie keine Veränderung. Bei erhöhter Temperatur schmilzt sie, kocht und zersetzt sich in Jod und in Sauerstoffgas, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die wässerige Auflösung der Jodsäure röthet das Lackmuspapier bleibend. Andere Pflanzenfarben werden zwar auch durch dieselbe geröthet, aber nicht bleibend, sondern später gebleicht.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Auflösung der Jodsäure, es bildet sich Chlorjod, und sie wird gelblich. Sind die Auflösungen der Säuren aber stark verdünnt, so findet keine Zersetzung statt.

Bromwasserstoffsäure zersetzt die Auflösung der Jodsäure unter Bildung von Bromjod, wenn die Auflösungen nicht aufserordentlich stark verdünnt sind.

Jodwasserstoffsäure bringt sogleich in der Auflösung der Jodsäure einen starken Niederschlag von Jod hervor, der sich im Uebermaafs der Jodwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit auflöst.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt die Jodsäure ebenfalls; wird zu einer Auflösung derselben wenig Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so fällt ein brauner Niederschlag von Jod, durch mehr Schwefelwasserstoff bildet sich eine braune Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, die durch ein Uebermaafs des Schwefelwasserstoffs farblos wird, während sich Schwefel ausscheidet.

Schweflichte Säure bringt ebenfalls, in geringer Menge zu Jodsäure gesetzt, eine Fällung von Jod hervor, die durch einen gröfseren Zusatz sich wieder auflöst.

Unterschweflichtsaures Natron verhält sich ähnlich.

Schwefelsäure, auch im concentrirten Zustande, verändert die Auflösung der Jodsäure nicht.

Salpetersäure, auch im concentrirten Zustande, wirkt eben so wenig; enthält dieselbe aber salpetrichte Säure, so erfolgt eine fast vollständige Ausscheidung von Jod als ein krystallinischer Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist nur schwach gelblich gefärbt.

Wird zu der Auflösung der Jodsäure Stärkekleister gesetzt, so erfolgt keine Veränderung. Fügt man dann aber etwas Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure, Zinnchlorür oder andere reducirende Stoffe hinzu, so bildet sich sogleich blaue Jodstärke. Bei einem Zusatz einer Auflösung von arsenichter Säure erscheint die blaue Farbe erst nach einiger Zeit.

Die Auflösung des übermangansauren Kali's wird durch die Auflösung der Jodsäure nicht entfärbt.

Die Jodsäure bildet mit den Basen neutrale, mit einigen derselz. B. mit dem Kali, auch saure Salze. Von den Verbindungen der Jodsäure mit Basen sind die meisten schwerlöslich oder unlöslich, ausgenommen die Verbindungen mit Alkalien, welche im neutralen Zustande löslich sind.

In der Auflösung der jodsauren Alkalien entsteht durch Chlorbaryum sogleich ein starker weifser Niederschlag von jodsaurer Baryterde.

Eine Auflösung von Chlorcalcium trübt sich nicht sogleich, setzt aber in concentrirten Auflösungen nach einigen Augenblicken einen Niederschlag von jodsaurer Kalkerde ab.

Eine Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul bewirkt darin sogleich einen starken voluminösen Niederschlag von weifser Farbe, der einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche hat. Derselbe ist in Chlorwasserstoffsäure und auch in Salpetersäure leicht löslich. Durch schweflichte Säure wird der Niederschlag sogleich in schwarzes Palladiumjodür verwandelt. In einer Lösung von Palladiumchlorür entsteht durch jodsaures Kali kein Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bringt einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Silberoxyd hervor, der fast, aber nicht vollkommen, unlöslich in Wasser ist. Durch den Einflufs des Lichts wird er nicht geschwärzt. In Salpetersäure ist er unlöslich oder fast unlöslich; aber in Ammoniak auflöslich. Uebersättigt man aber die ammoniakalische Auflösung des jodsauren Silberoxyds mit Salpetersäure, so erhält man eine Opalisirung, oder einen sehr geringen Niederschlag. — Uebergiefst man das jodsaure Silberoxyd mit schweflichter Säure, so verwandelt es sich in Jodsilber.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure fast ganz unlöslich ist. Durch Kalihydratlösung wird er schwarz. In Chlorwasserstoffsäure ist er leicht löslich; die Lösung enthält dann aber Quecksilberchlorid.

Salpetersaures Bleioxyd bewirkt einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Bleioxyd, der in Wasser fast gar nicht löslich ist.

In einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein starker voluminöser Niederschlag von jodsaurem Eisenoxydul. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure löslich. In dieser Lösung ist das Eisen noch als Oxydul enthalten; erhitzt man sie indessen so wird das Eisen zu Oxyd oxydirt.

Gegen Säuren, wenn sie im Ueberschufs angewendet werden, verhält sich die Auflösung des jodsauren Alkalis, wie die Jodsäure.

Unterschweflichtsaures Natron wird durch eine Lösung von neutralem jodsaurem Alkali nicht zersetzt.

Wird zu der Lösung eines neutralen jodsauren Alkali's eine Lösung eines alkalischen Jodmetalls gesetzt, so erfolgt keine Veränderung; so wie dann aber noch irgend eine starke Säure hinzugefügt wird, so wird sogleich Jod frei; die Flüssigkeit färbt sich entweder gelb oder braun, oder läfst einen bedeutenden Niederschlag von Jod fallen, je nach dem Verhältnifs des Jodmetalls zum jodsauren Salze. So wird die Auflösung eines Jodkaliums, welches auch nur eine Spur von jodsaurem Kali enthält, durch verdünnte Schwefelsäure sogleich etwas gefärbt, und hinzugefügter Stärkekleister wird blau, Chloroform und Schwefelkohlenstoff werden roth.

Eine Lösung von jodsaurem Kali und Jodkalium wird zwar auch durch schwache Säuren, wie Essigsäure oder Phosphorsäure ja selbst durch Kohlensäure gefärbt, aber die Zersetzung geschieht nicht vollständig und kann durch vorherigen Zusatz von essigsaurem oder phosphorsaurem Natron vollständig verhindert werden. Wenn man auf die obige Weise durch reines Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure Jodsäure nachweisen will, so mufs man überzeugt sein, dafs die Lösung kein salpetrichtsaures, bromsaures oder unterchlorichtsaures Salz enthält, wodurch ebenfalls Jod frei werden würde.

Wird die Auflösung eines jodsauren Salzes mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, und dann ein Stückchen Zink hinzugefügt, so färbt sie sich sogleich braun, und das Jod wird als Niederschlag aus der Jodsäure ganz ausgeschieden (S. 739). Ist nur sehr wenig jodsaures Salz vorhanden, so läfst sich das auf diese Weise frei gemachte Jod durch Stärkekleister, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachweisen. Ein Jodmetall giebt bei gleicher Behandlung kein freies Jod, wenn nicht etwa gleichzeitig Salpetersäure vorhanden ist (S. 739). Will man eine Salpetersäure auf Jod prüfen, welche dasselbe immer als Jodsäure enthält, so verdünnt man mit Wasser, fügt etwas Zink hinzu und schüttelt die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Schwefelkohlenstoff.

Nur einige jodsaure Salze werden durch Erhitzen auf eine ähnliche Weise wie die entsprechenden chlorsauren und bromsauren Salze zersetzt. Es entweicht Sauerstoffgas und es bleibt ein Jodmetall

zurück. Auf diese Weise verhalten sich die jodsauren Alkalien und jodsaures Silberoxyd, indessen auch das jodsaure Natron verliert durch Glühen neben Sauerstoff eine wiewohl geringe Menge von Jod. Ist das jodsaure Salz ein saures, so entweicht neben dem Sauerstoffgas Jodgas in violetten Dämpfen, während Jodmetall zurückbleibt. — Andere neutrale jodsaure Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas und Jod, und es bleibt entweder reines Oxyd zurück, wie bei den meisten Verbindungen der Jodsäure mit den eigentlichen Metalloxyden, oder eine Mengung von Oxyd und Jodmetall, wie beim jodsauren Bleioxyd und Wismuthoxyd. Beim Glühen der Verbindungen der Jodsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde entweicht Sauerstoffgas und Jod, und es bleibt ein überbasisches überjodsaures Salz zurück.

Die jodsauren Salze, mit verbrennlichen Körpern gemengt, verpuffen beim Erhitzen, aber weit schwächer als die entsprechenden chlorsauren und bromsauren Verbindungen. Wirft man Schwefel auf schmelzendes jodsaures Alkali, so entweicht viel Jodgas. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursachen die jodsauren Alkalien höchst schwache, kaum merkliche Explosionen.

Die jodsauren Salze können also in Auflösungen leicht auf die Weise erkannt werden, dafs in denselben durch reducirende Substanzen, wie durch Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure, so wie besonders durch verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink, Jod frei wird, das in den kleinsten Mengen durch Schwefelkohlenstoff und durch Stärkekleister zu erkennen ist. Auch das Freiwerden des Jods durch sehr verdünnte Schwefelsäure nach einem Zusatz eines Jodmetalls ist für die jodsauren Salze charakteristisch. In fester Gestalt erkennt man sie durch das Entweichen von Sauerstoffgas beim Glühen, während ein Jodmetall zurückbleibt, oder durch das Entweichen von Sauerstoffgas und Jod. Die jodsauren Alkalien unterscheiden sich von den bromsauren im trocknen Zustande leicht durch das verschiedene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Ueberjodsäure. JO^7.

Die Ueberjodsäure kann durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösung in farblosen wasserhaltigen Krystallen erhalten werden, die sich an der Luft nicht verändern. Durch Erhitzen bis zu 130° verliert sie ihr Wasser und zerfällt zuerst in Sauerstoffgas und in Jodsäure, und durch längeres Erhitzen zerfällt auch diese in Sauerstoffgas und in Jod (Magnus und Ammermüller).

Die Ueberjodsäure bildet mit Basen neutrale, basische und saure Salze. Selbst das Kalisalz, wenn es nur ein Atom Base enthält, röthet in der Auflösung das Lackmuspapier. Die Verbindungen der-

selben mit Alkalien, namentlich mit Kali sind sehr schwer löslich. Die Auflösungen des überjodsauren Kali's verhalten sich zu Reagentien wie folgt:

Chlorbarium bringt nur eine Trübung hervor.

Chlorcalcium erzeugt keine Fällung.

Weder durch Palladiumchlorür, noch auch durch salpetersaures Palladiumoxydul wird in den Lösungen der überjodsauren Alkalien eine Fällung bewirkt.

Salpetersaures Silberoxyd giebt, wenn die Auflösung des überjodsauren Alkali's sauer ist, einen braunen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich senkt und dann dicht und von schwarzer Farbe erscheint. Durch Erwärmen geschieht diese Veränderung sogleich. In Salpetersäure ist er löslich. Hinterläfst das überjodsaure Alkali bei der Auflösung in Salpetersäure einen weifsen Niederschlag ungelöst, so enthielt es auch jodsaures Alkali, und jene weifse, in Salpetersäure nicht lösliche Fällung ist jodsaures Silberoxyd. — In Ammoniak ist das überjodsaure Silberoxyd, wenn es frisch gefällt worden ist, leicht löslich; aus der Auflösung wird es durch vorsichtige Sättigung derselben mit Salpetersäure wiederum mit brauner Farbe gefällt. Hat sich aber das überjodsaure Silberoxyd als dichter schwarzer Niederschlag durch längeres Stehen oder durch Erwärmen gesenkt, so ist dieser sehr schwer in Ammoniak löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt eine gelbe Fällung. In Salpetersäure ist dieselbe löslich; die Auflösung enthält noch Oxydul. Setzt man zu dem überjodsaurem Quecksilberoxydul etwas Chlorwasserstoffsäure, so wird es weifs, und in Quecksilberchlorür verwandelt; durch mehr Chlorwasserstoffsäure wird es aufgelöst.

Salpetersaures Bleioxyd erzeugt eine starke weifse Fällung, die in Salpetersäure löslich ist.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt keine Fällung. Durch Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure wird das Oxydul erst beim Erhitzen höher oxydirt.

Setzt man zur Auflösung des überjodsauren Alkali's Schwefelsäure, so entsteht keine Veränderung, auch wenn man die Flüssigkeiten erhitzt und kocht. Selbst wenn das trockene überjodsaure Alkali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit erhitzt wird, so findet keine Zersetzung der Ueberjodsäure statt. Das Salz löst sich beim Erhitzen in der concentrirten Schwefelsäure auf.

Rothe rauchende Salpetersäure, die viel salpetrichte Säure enthält, bewirkt selbst beim Erhitzen keine Ausscheidung von Jod.

Chlorwasserstoffsäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung der Ueberjodsäure; beim Kochen wird aber die Auflösung gelblich.

Bromwasserstoffsäure oder eine Lösung von Bromkalium nach Zusatz von Schwefelsäure zersetzen die Lösung des überjodsauren Alkalis, es wird Brom frei.

Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium nach Zusatz von Schwefelsäure zersetzen die Lösung der überjodsauren Alkalien indem Jod frei wird. Die Ueberjodsäure läfst auf dieselbe Weise durch Jodkalium und Schwefelsäure nachweisen, wie die Jodsäure (S. 745). Das überjodsaure Kali mit 1 Atom Base färbt schon ohne Zusatz einer Säure das Jodkalium schwach gelblich.

Schweflichte Säure zersetzt die Ueberjodsäure nicht, auch nicht beim Kochen.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der Auflösung des überjodsauren Alkali's eine Ausscheidung von Jod.

Fügt man zu der Auflösung eines überjodsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure und sodann ein Stückchen Zink, so wird Jod frei, jedoch, besonders in verdünnten Lösungen, nicht so schnell, als in Lösungen, die Jodsäure enthalten (S. 745).

Viele überjodsauren Salze zersetzen sich, wie die entsprechenden jodsauren Salze, durch Erhitzen in Jodmetalle und in Sauerstoffgas. Das überjodsaure Natron verliert drei Viertel des Sauerstoffs durch schwächeres Glühen und verwandelt sich in Jodnatrium und in eine Verbindung von Natron mit einer Säure des Jods, welche weniger Sauerstoff als die Jodsäure haben mufs; das letzte Viertel des Sauerstoffs entwickelt sich erst bei stärkerem und anhaltendem Glühen. Die basischen überjodsauren Salze hinterlassen neben dem Jodmetall noch Oxyd. Die überbasischen Verbindungen der Ueberjodsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde geben selbst beim Glühen, wenigstens in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas, keinen Sauerstoff ab. Die jodsauren Verbindungen dieser Basen geben beim Glühen überbasische überjodsaure Salze.

Die überjodsauren Salze mit verbrennlichen Körpern gemengt, verpuffen beim Erhitzen. Wirft man Schwefel auf erhitztes überjodsaures Alkali, so entweicht viel Jodgas. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursachen die überjodsauren Alkalien Explosionen, die zwar weit schwächer sind, als wenn chlorsaure und überchlorsaure Alkalien auf ähnliche Weise behandelt werden, aber doch bedeutend stärker, als wenn man jodsaure Alkalien anwendet.

Die überjodsauren Salze haben also viele Aehnlichkeit mit den jodsauren Salzen, namentlich hinsichtlich ihres Verhaltens bei erhöhter Temperatur. Die Ueberjodsäure ist aber von einer gröfseren Beständigkeit als die Jodsäure, so wird sie von salpetrichter Säure und von schweflichter Säure nicht zersetzt, während die Jodsäure dadurch zer-

setzt wird. Die beiden Säuren lassen sich ferner leicht durch salpetersaures Silberoxyd unterscheiden.

LIX. Kiesel (Silicium). Si.

Das Silicium ist im amorphen Zustande ein dunkelbraunes stark abfärbendes Pulver, das auch durch Streichen mit dem Polirstahl keinen metallischen Glanz annimmt. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; bei der Schmelzhitze des Stahls kann es zum Schmelzen gebracht werden, und erlangt durch das Schmelzen die Eigenschaften des krystallisirten Siliciums. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Theil des amorphen Siliciums mit Lebhaftigkeit zu Kieselsäure, und diese schützt das unverbrannte Silicium gegen die fernere Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Es hat dadurch seine Farbe nur wenig verändert, und ist nur etwas heller geworden. In Sauerstoffgas verbrennt es mit noch gröfserer Lebhaftigkeit, aber ebenfalls nur zum Theil. Der unverbrannte Theil des Siliciums den man von der entstandenen Kieselsäure durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure befreien kann, ist durch das Erhitzen so verändert worden, dafs er, selbst bei sehr hoher Temperatur, weder in der Luft noch in Sauerstoffgas oxydirt werden kann.

Das nicht geglühte Silicium wird von Schwefelsäure, von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und selbst von Königswasser nicht aufgelöst oder oxydirt. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffgasentwickelung auf; eben so eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat.

Das geglühte Silicium ist in den oben genannten Säuren ebenfalls unlöslich, aber auch in Fluorwasserstoffsäure und in Kalihydratlösung. Eine Mengung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure hingegen löst es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auf.

Mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien gemengt und erhitzt, wird das Silicium sehr leicht bei einer Temperatur oxydirt, die noch unter der Glühhitze ist; es bildet sich kieselsaures Alkali, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und Kohle ausgeschieden wird. Wird nur wenig kohlensaures Kali angewandt, so findet hierbei eine Lichterscheinung statt; je gröfser aber die Menge des angewandten kohlensauren Alkali's ist, um so schwächer ist dieselbe, und um so stärkere Hitze ist zur Oxydation nöthig. Salpetersaures Alkali wirkt nicht wie kohlensaures Alkali; wird das Silicium mit demselben gemengt, so ist zur Oxydation desselben eine Weifsglühhitze nöthig (Berzelius).

Das Silicium kann aus schmelzendem Aluminium krystallisirt erhalten werden und zwar in bleigrauen, metallglänzenden Tafeln, die Aehnlichkeit mit dem krystallisirten Graphit haben und ein specifisches

Gewicht von 2,49 besitzen (graphitartiges Silicium), oder in meistens zu Nadeln an einander gereihten Octaedern, die dem Eisenglanz in Farbe ähneln und nach Winkler das specifische Gewicht 2,19 haben (diamantartiges Silicium). Das krystallisirte Silicium ritzt Glas, schmilzt wie das amorphe Silicium, verbrennt auch beim Glühen in Sauerstoffgas nicht, wird von Säuren, mit Ausnahme eines Gemisches von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure, nicht angegriffen und leitet die Elektricität (Wöhler und Déville).

Werden Metalle mit Silicium zusammengeschmolzen, so entstehen meistens Verbindungen; die Metalle der Alkalien, so wie Zink, Blei und Quecksilber verbinden sich auf diese Weise nicht mit Silicium. Die Siliciummetalle sind meist spröde, krystallinisch, leicht schmelzbar und ähneln häufig den Arsenikmetallen.

Die Verbindung des Siliciums mit Chlor, erhalten durch Glühen von amorphem Silicium oder von einem Gemenge von Kieselsäure und Kohle in einem Strome von Chlorgas, entspricht der Kieselsäure und ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 50° siedet, und sich durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in gelatinöse Kieselsäure zerlegt.

Das Silicium verbindet sich mit dem Fluor zu einem farblosen Gase, das durch sehr starken Druck und Kälte flüssig wird. Man erhält es sehr leicht durch Behandlung eines Gemenges von Kieselsäure (oder von gestofsenem Glase) und einem Fluormetall (Flufsspath) mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gas hat einen sauren, erstickenden Geruch, und raucht bei Berührung mit der Luft. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert; es greift das Glas nicht an; wenn es aber feucht ist, so bedeckt es dasselbe mit einem Ueberzuge von Kieselsäure, der fest haftet. Von trocknen Oxyden wird es nicht absorbirt, wohl aber von trocknen Fluormetallen. Der Fluorkiesel löst sich in grofser Menge in Wasser auf, doch erleidet er dabei eine Zersetzung. Ein Drittel des Gases wird in gelatinöse Kieselsäure, welche sich abscheidet, und in Fluorwasserstoffsäure verwandelt, welche sich mit den zwei Dritteln des unzersetzten Fluorkiesels zu einer Säure verbindet, von welcher weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Das Silicium verbindet sich mit dem Schwefel, und bildet entweder eine weifse erdige Masse, oder krystallinische Nadeln, welche sich in trockner Luft nicht verändern; durch Wasser hingegen wird der Schwefelkiesel schnell zersetzt, es wird Schwefelwasserstoffgas heftig entwickelt, und Kieselsäure gebildet, welche sich lange aufgelöst erhält, aber endlich als gelatinöse Kieselsäure sich abscheidet.

Die Verbindung des Siliciums mit Wasserstoff erhält man, aber noch mit freiem Wasserstoffgas gemengt, wenn man eine Silicium-

magnesium enthaltende Schlacke (durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluornatrium, Chlormagnesium, Chlornatrium und Natrium erhalten) mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das Gas hat die Eigenschaft, wie das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, sich beim Zutritt der Luft zu entzünden und verbrennt mit weifser Flamme unter Bildung eines Rauchs von Kieselsäure; eine gegen die Flamme gehaltene weifse Porcellanplatte beschlägt sich mit braunem Silicium. Durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird es vollständig in Wasserstoffgas und in amorphes Silicium zersetzt, welches die innere Wand der Glasröhre belegt. Es fällt mehrere Metalllösungen, namentlich die des schwefelsauren Kupferoxyds, des salpetersauren Silberoxyds und des Palladiumchlorürs (Wöhler).

Wird getrocknetes Chlorwasserstoffgas über schwach erhitztes krystallisirtes Silicium geleitet, so bildet sich eine farblose, rauchende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Si^3H^2Cl^6$, die durch Wasser in die entsprechende Sauerstoffverbindung und in Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Die Chlorverbindung scheint nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit einem Siliciumchlorür zu sein, da sie durch metallisches Natrium nicht verändert wird, und die Sauerstoffverbindung demnach nicht das Hydrat eines Siliciumoxyds. Die Sauerstoffverbindung ist getrocknet ein amorphes, schneeweifses und voluminöses Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Bis über 300° erhitzt, entzündet es sich, und verglimmt lebhaft zu Kieselsäure; im Sauerstoffgase verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Beim Ausschlufs der Luft erhitzt, entweicht aus ihm Siliciumwasserstoffgas, das sich dabei gröfstentheils in Kiesel und in Wasserstoffgas zersetzt. Von den Hydraten der Alkalien, auch von Ammoniak wird es unter schäumender Wasserstoffgas-Entwicklung zu kieselsaurem Alkali aufgelöst (Wöhler). Andere Verbindungen von Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff, die bei Behandlung von Siliciumcalcium und Siliciummagnesium mit Chlorwasserstoffsäure entstehen, zeigen ein ganz ähnliches Verhalten.

Kieselsäure (Kieselerde, Siliciumsäure). SiO^2.

Die Kieselsäure kommt in zwei bestimmt verschiedenen Zuständen vor, im krystallinischen Zustand und im amorphen.

Die krystallinische Kieselsäure hat das specifische Gewicht 2,6. Sie bildet krystallisirt den Bergkrystall, den Quarz, den Amethyst, den Sandstein, so wie den Sand. Als dicht krystallinisch findet man sie ferner im Chalcedon, im Carneol, im Chrysopras, im Hornstein, im Feuerstein, in manchem versteinertem Holze und in ähnlichen Kieselmassen. Die dichte krystallinische Kieselsäure polarisirt wie

die deutlich auskrystallisirte Kieselsäure das Licht, und besitzt auch dieselbe Härte.

Die krystallisirte Kieselsäure ist selbst bei hoher Temperatur unveränderlich. Durch die stärksten Hitzgrade läfst sie sich aber zu grofsen Tropfen schmelzen. Die geschmolzene Kieselsäure ist vollkommen durchsichtig wie Glas, ist aber in den amorphen Zustand übergegangen, polarisirt das Licht nicht, und hat ein specifisches Gewicht von 2,2.

Diese zweite Modification der Kieselsäure, die amorphe, erhält man aufserdem noch auf mehrerlei Weise. So entsteht sie durch Zersetzen von Silicaten durch Säuren oder von Fluorkieselgas vermittelst Wasser.

Man findet die amorphe Kieselsäure auch in der Natur als Kieselpanzer der Infusorien, ferner als Opal.

Die amorphe Kieselsäure, sie mag auf irgend eine Weise bereitet worden sein, hat zwar das specifische Gewicht 2,2, doch häufig erst nach einem starken und anhaltendem Glühen. Sonst hat die aus ihren Verbindungen ausgeschiedene Kieselsäure, so wie manche Opale nach einem schwachen Glühen eine geringere Dichtigkeit (Schaffgotsch).

In ihrem reinen Zustande sind beide Modificationen der Kieselsäure unauflöslich in Sauerstoffsäuren, selbst bei erhöhter Temperatur. Nur wenn die Kieselsäure aus ihren Verbindungen mit starken Basen durch Säuren ausgeschieden wird, kann sie in diesen unter gewissen Umständen aufgelöst erhalten werden; die einmal ausgeschiedene Kieselsäure ist aber in Sauerstoffsäuren unlöslich. Selbst Borsäure und Phosphorsäure können auch beim Schmelzen fein zertheilte Kieselsäure nicht auflösen.

Auch in den Wasserstoffsäuren löst sich die Kieselsäure nicht auf, ausgenommen in der Fluorwasserstoffsäure. Diese löst aber die Kieselsäure vollständig auf, und diese Auflöslichkeit der Kieselsäure in der Fluorwasserstoffsäure ist eine der wichtigsten Reactionen für dieselbe, wie für die kieselhaltigen Verbindungen. Je concentrirter die Säure ist, desto leichter und schneller geschieht die Auflösung; und daher ist die rauchende Säure ein weit besseres Auflösungsmittel, als die sehr verdünnte nicht rauchende Säure. Aber die beiden Modificationen der Kieselsäure werden von der Fluorwasserstoffsäure nicht mit derselben Leichtigkeit aufgelöst. Die amorphe Kieselsäure löst sich, auch wenn sie geglüht worden ist, leicht, und um so leichter, je feiner zertheilt sie ist, unter starker Erwärmung, ja auch unter Aufbrausen, in der Fluorwasserstoffsäure auf. Die fein pulverisirte krystallinische Kieselsäure löst sich langsam und ruhig in derselben Säure auf, und zwar der Bergkrystall langsamer als der Feuerstein.

Läfst man die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure auf eine Platte von Bergkrystall oder Quarz wirken, welche mit einem Ueberzug von Wachs versehen ist, in welchem man Schriftzüge gemacht hat, so wird dieselbe entweder gar nicht, oder äufserst schwach geätzt. Eine Platte von Chalcedon aber wird auf dieselbe Weise in derselben Zeit stark geätzt. Wählt man eine Platte, welche aus abwechselnden Lagen von Chalcedon und deutlich krystallisirtem Quarze besteht, so wird letzterer nicht angegriffen, während die Schriftzüge auf ersterem mit der gröfsten Deutlichkeit zu erkennen sind.

Die Auflösung der Kieselsäure in wässeriger Fluorwasserstoffsäure geschieht am besten in Platingefäfsen. Die Auflösung verflüchtigt sich durch Erhitzen unter einem dicken Rauche vollständig, wenn die Kieselsäure rein war. Bleibt ein gröfserer oder geringerer feuerbeständiger Rückstand, so ist die angewandte Kieselsäure nicht rein gewesen, und die kleinsten Mengen von fremden Substanzen in der Kieselsäure können auf keine andere Weise besser entdeckt werden, als durch Auflösung derselben in Fluorwasserstoffsäure, und Abdampfung der Auflösung.

Wird Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge von Fluorwasserstoff-Fluorkalium gemengt, das Gemenge ein wenig mit Wasser befeuchtet, erhitzt und gelinde geschmolzen, so kann sie dadurch nicht vollständig als Fluorkiesel verflüchtigt werden, selbst wenn man amorphe Kieselsäure angewandt hat. Die geschmolzene Masse löst sich nicht klar in Wasser auf.

Dagegen kann die Kieselsäure, namentlich die amorphe in einer Auflösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium aufgelöst werden, besonders beim Erhitzen. Es bildet sich dadurch Kieselfluorkalium, das beim Glühen in trockner Luft sich in Fluorkalium verwandelt.

Durch Mengen mit Fluorammonium, und durch Erhitzen des Gemenges bis zum Glühen wird die Kieselsäure vollständig verflüchtigt. Die amorphe Kieselsäure wird schon durch einmalige Behandlung mit Fluorammonium verflüchtigt, und wenn sie, so wie das angewandte Reagens, rein waren, so bleibt kein Rückstand. Bei der krystallisirten Kieselsäure mufs man aber die Behandlung mehrere Male wiederholen, und dann ist es oft schwer, eine gänzliche Verflüchtigung zu bewirken.

In einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat löst sich die amorphe aus dem Fluorkieselgas oder aus kieselsauren Verbindungen ausgeschiedene Kieselsäure, so wie die durch Chlorwasserstoffsäure gereinigte Kieselsäure der Infusorienpanzer beim Kochen mit Leichtigkeit auf; bei gewöhnlicher Temperatur geht die Auflösung sehr langsam vor sich. Dahingegen wird das feine Pulver von Bergkrystall oder Quarz auch beim Kochen nur sehr langsam aufgelöst. — Es

kommt aber bei der Auflösung in Kalilösung sehr darauf an, ob die Kieselsäure rein ist. Die fein zerriebene Kieselsäure kann oft der Auflösung wiederstehen, wenn sie mit sehr geringen Mengen von Basen, namentlich mit Thonerde und Kalkerde, verbunden ist.

Die Auflösungen der Kieselsäure in Kalihydratauflösung gelatiniren nie beim Erkalten, auch wenn sie sehr concentrirt sind, und sehr viel Kieselsäure enthalten; sie bilden im concentrirten Zustand einen Syrup, und können durch Abdampfen nicht zu einer trockenen Masse gebracht werden.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat löst sich die Kieselsäure in demselben auf, jedoch wiederum am leichtesten die aus dem Fluorkieselgas durch Zersetzung mit Wasser dargestellte Kieselsäure, am langsamsten der gepulverte Quarz. Die geschmolzene Masse, welche von derselben Beschaffenheit ist, wenn man amorphe oder krystallisirte Kieselsäure angewandt hat, zerfliefst leicht an der Luft, und ähnelt dann in allen Beziehungen der durch Kochen einer Kalilösung mit Kieselsäure erhaltenen sehr concentrirten Auflösung.

Ganz ähnlich verhält sich gegen die verschiedenen Modificationen, der Kieselsäure das Natronhydrat sowohl beim Kochen der Auflösung, als auch beim Schmelzen mit demselben. Es glückt indessen, eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Natron ($NaO + SiO^3$) krystallisirt darzustellen, während das kieselsaure Kali mit Sicherheit noch nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst bei gewöhnlicher Temperatur zwar fast gar nicht, wohl aber beim Kochen die Kieselsäure, welche aus dem Fluorkieselgas durch Zersetzung mit Wasser erhalten worden ist, ziemlich leicht auf, auch wenn dieselbe geglüht worden war.. Eine Entwicklung von Kohlensäure kann hierbei nicht bemerkt werden. Langsamer und schwieriger wird davon die Kieselsäure aufgelöst, die aus kieselsauren Verbindungen ausgeschieden ist, besonders wenn sie geglüht worden war. Ist dieselbe aber nicht ganz rein, so löst sie sich auch durch langes Kochen nicht vollständig in einem sehr grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali auf. Das ungelöst Zurückbleibende besteht oft aus Kieselsäure, die nur mit sehr geringen Mengen, gewöhnlich nur mit wenigen Procenten, von Thonerde, Kalkerde oder anderen Basen verbunden ist, durch deren Gegenwart aber die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, sich beim Kochen in einem Uebermaafs von kohlensaurem Alkali aufzulösen. — Gepulverter Quarz ist zwar beim Kochen in einer Lösung von kohlensaurem Kali nicht unlöslich, aber doch nur äufserst langsam löslich.

Ist bei der Auflösung ein sehr bedeutendes Uebermaafs von kohlensaurem Alkali angewandt worden, so bleibt die Auflösung zwar nach dem vollständigen Erkalten flüssig und gelatinirt nicht, es schei-

det sich aber der gröfste Theil der aufgelösten Kieselsäure als undurchsichtige Flocken aus. Die auf diese Weise ausgeschiedene Kieselsäure ist nach dem völligen Auswaschen etwas in Wasser löslich; in gröfserer Menge, wenn dasselbe Kohlensäure oder Spuren von Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Auflösung der Kieselsäure in kohlensaurem Kali läfst sich daher nur gut filtriren, wenn sie kochend oder sehr heifs ist. Enthält die Auflösung aber viel Kieselsäure, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Gallerte, die sich aber wesentlich von solchen Gallerten, welche die Kieselsäure bildet, wenn sie sich aus sauren Auflösungen absondert, dadurch unterscheidet, dafs sie nicht durchsichtig, sondern opalisirend ist. Wird diese mit kaltem Wasser verdünnt, so löst dieses nur kohlensaures Kali und Spuren von Kieselsäure auf.

Schmelzt man Kieselsäure mit kohlensaurem Kali, so verbinden sich alle Modificationen der Säure mit dem Alkali unter Brausen und Austreibung von Kohlensäure; die geschmolzene Masse, welche, man mag amorphe oder krystallisirte Kieselsäure angewandt haben, von derselben Beschaffenheit ist, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst. Die Auflösung enthält aber immer auch kohlensaures Alkali, und gelatinirt selbst im concentrirtesten Zustande nicht.

Kohlensaures Natron verhält sich in der Auflösung und beim Schmelzen gegen beide Modificationen der Kieselsäure, wie kohlensaures Kali.

Eine sehr concentrirte Auflösung von borsaurem Natron (Borax) löst durch langes Kochen eine sehr geringe Menge von fein zertheilter amorpher Kieselsäure (aus dem Fluorkiesel dargestellt) auf. Durch Verdünnung und beim Erkalten scheidet sich diese geringe Menge fast ganz wieder aus.

Alle einfachen Verbindungen der Kieselsäure mit den beiden feuerbeständigen Alkalien sind in Wasser auflöslich, auch selbst wenn sie möglichst viel Kieselsäure enthalten, wie das sogenannte Wasserglas, welches durch Schmelzen von Kieselsäure mit der geringsten Menge von kohlensaurem Alkali oder von Alkalihydrat bei sehr hoher Temperatur erhalten werden kann. Dasselbe ist zwas oft scheinbar in ganzen Stücken nicht löslich in Wasser, wird auch an der Luft nicht feucht, löst sich aber auf, wenn man es im gepulverten Zustande mit Wasser kocht. — Alle Lösungen der kieselsauren Alkalien bläuen stark das Lackmuspapier.

Werden die Auflösungen der kieselsauren Alkalien durch eine Säure zersetzt, so zeigt sich eine Reihe von merkwürdigen Erscheinungen. Wenn die Lösung des kieselsauren Alkali's nicht zu verdünnt ist, so scheidet sich bei Uebersättigung vermittelst einer Säure aus ihr die Kieselsäure in Gestalt dicker gelatinöser Flocken aus, die

durch hinzugefügtes Wasser sich nicht oder in einem sehr geringen Maafse auflösen; die ganze Menge der Kieselsäure wird aber nicht gefällt, sondern ein Theil bleibt aufgelöst. Durch längeres Stehen erstarrt diese Auflösung zu einer vollkommen durchsichtigen zitternden Gallerte, welche nach der gröfseren oder geringeren Verdünnung der ursprünglichen Auflösung von minder starker oder stärkster Consistenz ist, und dem äufsern Ansehn nach der thierischen Gallerte sehr ähnlich ist. — War hingegen die Auflösung des kieselsauren Alkali's verdünnt, so wird durch Uebersättigung mit einer Säure keine Ausscheidung von Kieselsäure bewirkt; gewöhnlich aber erstarrt durch langes Stehen das Ganze zu einer zitternden durchsichtigen Gallerte. Verdünnt man diese mit Wasser, so bleibt fast alle Kieselsäure in Gestalt von Flocken ungelöst. Die Auflösung des kieselsauren Alkali's mufs sehr verdünnt gewesen sein, wenn nach Uebersättigung mit einer Säure diese Erscheinung nicht eintritt, aber auch in diesem Falle bemerkt man nach längerem Stehen, freilich oft erst nach Wochen und Monaten Andeutungen von einer gallertartigen Ausscheidung der Kieselsäure. — Concentrirt man aber eine sauer gemachte klare Auflösung durch Abdampfen, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Setzt man indessen das Abdampfen bis zur völligen Trocknifs fort, so hat die ausgeschiedene Kieselsäure ihren gallertartigen Zustand verloren und nimmt denselben auch nicht durch irgend eine Behandlung mit Wasser oder mit Säuren wieder an. Sie ist pulverförmig geworden, und hinzugefügtes Wasser löst das alkalische Salz auf, hinterläfst aber die Kieselsäure vollständig ungelöst. Die erhaltene pulverförmige Kieselsäure gehört zu der amorphen Modification.

Auch schwache Säuren scheiden aus den alkalischen Auflösungen die Kieselsäure aus, wie die vegetabilischen Säuren. Sie bilden bei einer angemessenen Concentration nach einiger Zeit eine durchsichtige Gallerte.

Selbst die Kohlensäure scheidet die Kieselsäure aus ihren Auflösungen fast ganz vollständig aus, und kann auch die Bildung einer Gallerte bewirken. Dieselbe entsteht schon, wenn die Auflösung des kieselsauren Alkali's sehr lange der Luft ausgesetzt wird, indem die Kohlensäure derselben die Ausscheidung der Kieselsäure veranlafst. Auch das feste krystallisirte kieselsaure Natron wird durch die Kohlensäure der Luft nach und nach zersetzt, indem sich kohlensaures Alkali bildet, und Kieselsäure abgesondert wird.

Alle als Gallerte ausgeschiedene Kieselsäure ist in einem sehr geringen Grade in Wasser löslich.

Die Kieselsäure kann in rein wässeriger Lösung erhalten werden, wenn man eine durch Zusatz einer Lösung von kieselsaurem Natron

zu verdünnter überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhaltene Lösung auf einen Dialysator (S. 584) bringt und das äufsere Wasser häufig erneuert. Nach mehreren Tagen ist dann alles Chlornatrium und alle Chlorwasserstoffsäure in das äufsere Wasser diffundirt. Die im Dialysator zurückgebliebene Lösung der Kieselsäure ist klar, farblos, und auch bei einem Gehalt von 14 Procent Kieselsäure nicht im Mindesten zähflüssig. Sie ist geschmacklos, röthet aber das Lackmuspapier und zwar stärker als Kohlensäure; sie läfst sich in einem Kolben kochen und concentriren, wird aber nach einigen Tagen opalisirend und erstarrt zu einer Gallerte. Dieses Erstarren wird rasch bewirkt durch Zusatz einer Lösung von kohlensauren Alkalien, etwas verlangsamt durch Zusatz von Wasser oder von geringen Mengen von Kali- oder Natronhydrat (Graham).

Die Verbindungen der Kieselsäure mit den Erden und Metalloxyden sind in Wasser nicht löslich und sie bilden auch unlösliche Doppelverbindungen mit den kieselsauren Alkalien. Sie werden aber im frisch gefällten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren vollständig aufgelöst; die saure Auflösung ist klar, gerinnt aber gewöhnlich, wie die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung der kieselsauren Alkalien. Durch Abdampfen der sauren Auflösung bis zur Trocknifs verliert die ausgeschiedene Kieselsäure ihre gallertartige Beschaffenheit und wird pulverförmig; durch Wasser kann das Salz, welches die mit der Kieselsäure verbunden gewesene Base mit der zur Zersetzung angewandten Säure bildet, fortgenommen werden, wenn es darin auflöslich ist und wenn es nicht auch durch das Abdampfen theilweise zersetzt und dadurch unlöslich in Wasser geworden ist; die Kieselsäure bleibt zurück; sie ist in Säuren dann vollständig unlöslich.

Werden aber die frisch gefällten kieselsauren Salze nach dem Auswaschen, selbst ohne Anwendung von Wärme, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, so lösen sie sich in Chlorwasserstoffsäure gewöhnlich nicht mehr vollständig, sondern mit Hinterlassung von Kieselsäure auf und dies um so mehr, je concentrirter die angewandte Chlorwasserstoffsäure ist. Dies ist in einem noch höheren Grade der Fall, wenn das kieselsaure Salz bei erhöhter Temperatur getrocknet oder geglüht worden ist.

Auflösungen von Chlornatrium und Chlorkalium bringen in der Auflösung des kieselsauren Alkali's keine Fällung hervor, wohl aber Chlorammonium einen starken Niederschlag unter Freiwerdung von Ammoniak. Der Niederschlag enthält kein Ammoniak. In Chlorwasserstoffsäure ist derselbe löslich; die Auflösung ist aber etwas trübe.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt darin eine dicke Fällung hervor, die in Wasser nicht vollkommen unlöslich ist. In Kalihydratlösung ist sie nicht löslich, in Chlorwasserstoffsäure aber vollständig löslich; die klare Auflösung gerinnt bei längerem Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte. — Erhitzt man diese, so wird sie flüssig; ist aber das Ganze stark erhitzt oder gekocht worden, so gerinnt die Auflösung nach dem Erkalten und nach langem Stehen nicht so leicht. — Die kieselsaure Kalkerde ist auch in einer grofsen Menge einer Auflösung von Chlorammonium löslich, nach einiger Zeit trübt sich aber die klare Auflösung von selbst. Uebersättigt man daher eine Auflösung der kieselsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, so erhält man nur einen geringeren Niederschlag.

Auflösungen von Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia verhalten sich ähnlich.

Eine Auflösung von Alaun bringt eine starke Fällung hervor, die aber in einer grofsen Menge der Alaunauflösung sich auflöst. In Chlorammonium ist der Niederschlag nicht auflöslich.

Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in einer concentrirten Auflösung des krystallisirten kieselsauren kieselsauren Natrons einen gelben Niederschlag. In Wasser ist derselbe vollständig auflöslich; es gehört indessen eine aufserordentlich grofse Menge von Wasser zur vollständigen Auflösung; erhöhte Temperatur befördert dieselbe. Das kieselsaure Silberoxyd löst sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure. Letztere Auflösung gelatinirt beim Stehen. — Setzt man indessen zu einer mit sehr vielem Wasser verdünnten Auflösung von kieselsaurem Natron salpetersaures Silberoxyd, so scheidet sich eine Fällung von braunerer Farbe aus, die sehr lange suspendirt bleibt und sich nicht filtriren läfst. In Ammoniak und in Salpetersäure ist sie löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen tief schwarzbraunen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure auflöslich ist; die Auflösung erstarrt durch Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte.

Quecksilberchlorid erzeugt eine gelbe Fällung von Quecksilberoxyd, wie sie sonst nur durch die Hydrate der Erden und der alkalischen Erden in einer Quecksilberchloridlösung hervorgebracht werden kann. Fügt man nur eine geringe Menge des kieselsauren Alkali's zu einem Uebermaafs von Quecksilberchloridlösung, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid. In Chlorwasserstoffsäure ist der Niederschlag auflöslich; die Auflösung giebt beim Stehen durch die freigewordene Kieselsäure eine durchsichtige Gallerte. — Fügt man zu der Auflösung des Quecksilberchlorids Chlorammonium, so erhält man durch kieselsaures Alkali einen

starken weifsen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak unlöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt eine voluminöse blaue Fällung, die in Ammoniak vollkommen auflöslich ist; die Auflösung ist tief dunkelblau, wie die anderer Kupferoxydsalze und läfst mit der Zeit einen bläulichen Niederschlag von kieselsaurem Kupferoxyd fallen.

Schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt einen dicken weifsen Niederschlag, der in Ammoniak auflöslich ist.

Schwefelsaures Kobaltoxyd giebt eine blaue Fällung, die sich fast vollständig in Ammoniak, aber nur mit Hülfe von Chlorammonium auflöst.

Schwefelsaures Nickeloxyd bringt einen apfelgrünen Niederschlag hervor, der in Ammoniak fast ganz löslich ist.

Schwefelsaures Manganoxydul erzeugt einen weifsen Niederschlag, der bei Berührung mit der Luft braun wird. Wird zu wenig schwefelsaurem Manganoxydul eine sehr grofse Menge von kieselsaurem Alkali gesetzt, so entsteht sogleich eine schwarze Fällung, die sehr lange suspendirt bleibt.

Salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Wismuthoxyd erzeugen dicke weifse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge.

Die mannigfaltigen kieselsauren Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und welche gröfstentheils aus Doppelsalzen von Kieselsäure mit Kalkerde, mit Magnesia, mit Eisenoxydul, mit Thonerde und mit Alkalien, so wie mit einigen anderen Basen bestehen, und die in Wasser unlöslich sind, verhalten sich gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren, verschieden. Sie werden entweder durch Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Aber auch die durch Säuren zersetzbaren Silicate verhalten sich gegen dieselben sehr verschieden.

Einige, aber nur sehr wenige, kieselsaure Verbindungen lösen sich im gepulverten Zustande, wie die künstlich dargestellten Silicate im feuchten Zustande, vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit in Säuren auf. Es mufs aber dazu die Säure verdünnt angewandt werden, denn namentlich bei Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatiniren diese Silicate. Alle Säuren äufsern auf diese Mineralien dieselbe auflösende Wirkung, und zwar nicht nur mineralische Säuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure. Nur wenn die angewandte Säure eine unauflösliche oder schwerlösliche Verbindung mit einer im Minerale enthaltenen Base bildet, so kann keine vollkommene Auflösung stattfinden, wie z. B. bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, wenn in der Verbindung Kalkerde vorhanden ist. — Die Auflösungen können vollständig von fremden nicht

aufgelösten Verunreinigungen des Minerals filtrirt werden, und gelatiniren erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat oder auch nach sehr langem Stehen.

Zu diesen Mineralien gehören Sodalith, Cancrinit, Nosean, Haüyn und Lasurstein. Auch der Mesotyp kann in Chlorwasserstoffsäure von einer gewissen Stärke als Pulver vollkommen gelöst werden. Es wird dies wahrscheinlich noch bei einigen anderen der weiter unten genannten Mineralien der Fall sein.

Die meisten der durch Säuren zersetzbaren Silicate erstarren, wenn man sie fein gepulvert mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure, übergiefst, nach kurzer Zeit, während Wärme dabei frei wird, zu einer dicken gelatinösen Masse. Wendet man eine sehr verdünnte Säure an, so scheidet sich nach einiger Zeit der gröfste Theil der Kieselsäure oder fast die ganze Menge derselben in Gestalt unlöslicher flockiger Klümpchen aus, während die Basen der Silicate in der Säure vollständig aufgelöst bleiben.

Zu diesen kieselsauren Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche man im Allgemeinen Zeolithe nennt, von denen jedoch einige wenige gegen Säuren sich auf eine andere Weise verhalten. Besonders die Silicate, welche Krystallwasser enthalten, gelatiniren mit Säuren, doch nicht alle, und wiederum geben mehrere ganz wasserfreie kieselsaure Verbindungen mit Säuren eine Gallerte, wie z. B. der Nephelin und Elaeolith, der Gadolinit und andere.

Die wichtigsten von diesen Mineralien sind Apophyllit, Scolezit, Mesotyp, Mesol, Analcim, Laumonit, Kaliharmotom, Elaeolith, Brewsterit, Cronstedtit, Lievrit, Gehlenit, Wernerit, Tafelspath, Nephelin, Mellinit, Chabasit, Pectolith, Okenit, Davyn, Gadolinit, Allophan, Helvin, Datholith, Botryolith, Eudialith, Orthit, Kieselzinkerz, Kieselwismutherz, Sideroschisolith, Hisingerit, Dioptas, Meerschaum.

Mehrere der genannten Silicate verlieren ihren Wassergehalt ganz oder zum Theil, wenn sie einer Temperatur zwischen 40° und dem dunklen Rothglühen ausgesetzt werden; sie nehmen das Wasser aber wieder in der gewöhnlichen wasserhaltigen Luft auf (Damour).

Die meisten der wasserhaltigen Silicate verlieren aber, wenn sie stark geglüht werden, die Eigenschaft, durch Säuren leicht zersetzt zu werden, und damit zu gelatiniren. Sie werden dann entweder durhh Säuren gar nicht oder unvollständig zersetzt, oder sie hinterlassen bei längerer Behandlung mit starken Säuren die Kieselsäure als feines Pulver.

Einige kieselsaure Verbindungen werden fein gepulvert durch Säuren so zersetzt, dafs sie keine Gallerte bilden, sondern dafs sich die Kieselsäure als feines Pulver abscheidet, wie es bei der Zersetzung mehrerer Zeolithe, nachdem dieselben geglüht worden sind, durch

Säuren der Fall ist. Im Ganzen werden diese Mineralien schwer und oft unvollkommen zersetzt und erfordern eine längere Digestion mit der concentrirten Säure. Es gehören hierzu das Kupfergrün, der Leucit, der Stilbit, Epistilbit, Desmin, Anorthit, Olivin, Titanit (Sphen), Pyrosmalith, Alanit, Cerin und Cerit.

Diejenigen Silicate, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, können fein zerrieben durch Glühen mit dem dreifachen ihres Gewichts an kohlensaurem Kali oder Natron, oder besser mit dem viel leichter schmelzbaren Gemenge der beiden kohlensauren Alkalien nach ihren Atomgewichten, zersetzt werden. Dies geschieht unter Entwickelung von Kohlensäure. Man mengt das Pulver des Minerals innig mit dem kohlensauren Alkali, und erhitzt es in einem Platintiegel allmälig bis zur hellen Rothglühhitze, welche man so lange andauern läfst, bis das Entweichen der Kohlensäure aufgehört hat. Enthält die Verbindung viel Kieselsäure, so ist das Ganze nach dem starken Glühen geschmolzen; enthält sie aber weniger, und ist die Menge der Basen bedeutend, so ist die Masse nach dem Glühen nur zusammengesintert. Behandelt man sie aber mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so lösen sich die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, in der Säure auf, während der gröfste Theil der Kieselsäure sich als gelatinöse Kieselsäure ausscheidet. Wendet man nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure an, so bildet die geglühte Masse nach dem Pulvern eine Gallerte, wie die Lösung eines durch kieselsaures Alkali gefällten Silicates in Chlorwasserstoffsäure. Hat man die geglühte Masse aber zuerst mit sehr vielem Wasser behandelt, und setzt dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so kann man oft eine klare Auflösung erhalten. Concentrirt man die saure Auflösung durch Abdampfen, so erhält man nach dem Erkalten eine Gallerte. Die ganze Menge der Kieselsäure scheidet man erst aber auf die Weise ab, dafs man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Behandelt man dann die trockene Masse mit Wasser, so bleibt die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück, während sich die mit derselben verbunden gewesenen Basen als Chlormetalle in Wasser auflösen. Zersetzen sich die Auflösungen derselben durch Abdampfen, wie dies bei den chlorwasserstoffsauren Auflösungen der Magnesia, der Thonerde und des Eisenoxyds der Fall ist, so mufs die abgedampfte Masse zuerst mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann erst nach einiger Zeit mit Wasser behandelt werden.

Zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten gehören Feldspath, Albit, Petalit, Spodumen, Oligoclas, Labrador, Barytharmaton, Prehnit, Mangankiesel, Kali-Glimmer, Magnesia-Glimmer, Lepidolith, Talk, Chlorit, Pinit, Achmit, Hornblende, Anthophyllit, Augit, Diallag, Schillerstein, Epidot, Vesuvian, Granat, Dichroit, Beryll, Euklas,

Phenakit, Turmalin, Axinit, Topas, Chondrodit, Picrosmin, Karpholit, Speckstein, Serpentin, Bimstein, Obsidian, Pechstein, Perlstein, Zircon, Cyanit, Staurolith, Andalusit und Sillimanit.

Eine strenge Gränze zwischen den in der Natur vorkommenden Silicaten hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren findet aber nicht statt. Viele der zuletzt genannten Mineralien lassen sich fein gepulvert durch Digestion mit concentrirten Säuren oft theilweise, und durch sehr lange Digestion oft fast ganz zersetzen. Wendet man zur Zersetzung concentrirte Schwefelsäure mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und erhöhte Temperatur an, so widerstehen nur wenige Silicate im fein gepulverten Zustande einer theilweisen oder gänzlichen Zersetzung. Erhitzt man die fein gepulverten Silicate mit der 20fachen Menge eines Gemisches aus 4 Volumen Schwefelsäurehydrat und 3 Volumen Wasser einige Stunden in einer dickwandigen zugeschmolzenen Glasröhre bis auf ungefähr 250°, so findet eine meistens ganz vollständige Zersetzung statt. Aber immer scheidet sich bei schwerer durch Säuren zersetzbaren kieselsauren Verbindungen die Kieselsäure als feines Pulver und nicht im gallertartigen Zustande ab.

Einige wenige von den zuletzt genannten Mineralien, namentlich Cyanit, Staurolith, Andalusit und Sillimanit, welche viel Thonerde gegen Kieselsäure enthalten, lassen sich auch durch kohlensaures Alkali, wenigstens durch einmaliges Glühen mit demselben, schwer vollständig zersetzen, man müfste denn beim Glühen eine aufserordentlich starke Hitze anwenden. Die erhaltene Kieselsäure mufs noch einmal mit kohlensaurem Alkali geglüht werden, wenn sie rein erhalten werden soll.

Einige kieselsaure Verbindungen, welche im fein gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure nicht, oder wenigstens nicht vollkommen zersetzt werden können und in diesem Falle keine Gallerte bilden, erlangen die Eigenschaft, durch diese Säure eine vollständige Zersetzung zu erleiden und eine Gallerte zu bilden, wenn sie stark geglüht, am besten und sichersten wenn sie so stark geglüht werden, dafs sie schmelzen, und wenn man sie dann fein pulvert. Es sind dies besonders Granat, Vesuvian, Epidot und Axinit. Durch das Schmelzen wird ihre Dichtigkeit verringert.

Die Silicate, welche sich nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen, können, aufser durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, auch durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt werden. Das Schmelzen damit darf aber nur in einem Silbertiegel, nicht im Platintiegel, bewerkstelligt werden. Diese Methode ist aber nicht so zweckmäfsig, wie die Aufschliefsung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien. Auch durch vorsichtiges Glühen mit salpetersaurer Baryterde,

durch starkes Glühen mit kohlensaurer Baryterde und mit kohlensaurer Kalkerde, oder weit besser durch helles Rothglühen mit einem Gemenge von kohlensaurer Kalkerde mit $\frac{1}{8}$tel Chlorammonium, können die Silicate zersetzt werden.

Die durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure ist immer vom amorphen Zustande. Aber die als Pulver aus den Silicaten abgeschiedene Säure ist selten ganz rein, und enthält in den meisten Fällen noch fremde Bestandtheile, wenn auch in sehr geringer Menge, was bei der Kieselsäure, welche als Gallerte abgeschieden worden, nicht oder selten der Fall ist. Kocht man jene mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so löst sie sich auch durch langes Kochen, und auch bei einem grofsen Ueberschusse von kohlensaurem Alkali nicht ganz vollständig auf (S. 754).

Gegen Fluorwasserstoffsäure verhalten sich die in der Natur vorkommenden Silicate im fein gepulverten Zustande verschieden. Im Allgemeinen zersetzt diese Säure die Silicate mit mehr Energie als die Chlorwasserstoffsäure. Wendet man eine concentrirte, also eine rauchende Säure an, so ist die Einwirkung oft sehr heftig; es entsteht dabei eine bedeutende Wärme, ein grofser Theil der Kieselsäure verflüchtigt sich als Fluorkieselgas, und es bleiben die Basen als Fluormetalle und Kieselfluormetalle zurück. Setzt man darauf noch concentrirte Schwefelsäure hinzu, und erhitzt sie, bis die überschüssige Schwefelsäure sich fast ganz verflüchtigt hat, so ist alle Kieselsäure als Fluorkieselgas verflüchtigt worden. Die zurückgebliebenen schwefelsauren Salze lösen sich nach dem Erwärmen mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure in vielem Wasser vollständig auf, wenn keine Basen vorhanden sind, die mit Schwefelsäure unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen bilden. — Es sind besonders solche kieselsauren Verbindungen, welche sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzen, die auch durch Fluorwasserstoffsäure auf diese Weise leicht und vollkommen zerlegt werden können. Aber auch mehrere von den Silicaten, welche durch längere Digestion mit Chlorwasserstoffsäure schwer oder nur theilweise zersetzt werden, und bei denen die Kieselsäure sich als Pulver abscheidet, werden durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung und vollkommen zerlegt.

Dahingegen werden andere Silicate auch im sehr fein gepulverten Zustande schwerer zerlegt, wie z. B. Feldspath und die Mineralien, welche demselben ähnlich sind. Werden dieselben aber mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure erhitzt, so findet meistens eine vollständige Zersetzung statt.

Mengt man ein Silicat, das schwer durch Fluorwasserstoffsäure und durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, mit

Fluorammonium und bringt nach und nach das Gemenge bis zum sehr schwachen Glühen, so wird dasselbe vollständig zersetzt und alle Kieselsäure verflüchtigt, besonders wenn man das Geglühte noch einmal mit Fluorammonium behandelt. Man mufs hierbei nicht zu stark glühen, weil wenn Thonerde vorhanden ist, diefs in Fluoraluminium verwandelt wird, das nach starkem Glühen schwer durch Schwefelsäure zu zersetzen ist. Man zersetzt die erhaltenen Fluormetalle durch concentrirte Schwefelsäure (S. 763).

Die in der Natur vorkommenden Silicate enthalten keine grofse Mannigfaltigkeit an Basen, diese aber unter sich und mit der Kieselsäure in sehr vielen Verhältnissen verbunden. Der Gang bei der qualitativen Untersuchung dieser Verbindungen ist daher nicht wesentlich von dem verschieden, den man bei den quantitativen Analysen derselben befolgt. Dieser wird aber im zweiten Theile dieses Werkes umständlich beschrieben werden.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Kieselsäure so, dafs sie leicht in ihren Verbindungen erkannt werden kann. Sie ist, auch dem heifsesten Punkte der Flamme ausgesetzt, unschmelzbar und unveränderlich. Von Borax wird sie im gepulverten Zustande sehr langsam zu einem klaren Glase aufgelöst, welches durch Flattern nicht unklar wird. Durch Phosphorsalz wird sie nicht aufgelöst; auch bei der Abkühlung bleibt das Glas klar; die ungelöste Kieselsäure wird halb durchsichtig. Mit Soda giebt sie auf Kohle unter starkem Brausen ein vollkommen klares durchsichtiges Glas; es ist dazu aber nothwendig, dafs die Menge der Soda nicht zu grofs gegen die der Kieselsäure sei. Es giebt nur wenige Substanzen, welche vor dem Löthrohr mit Soda zu einer Perle zusammenschmelzen; aber die Kieselsäure allein bildet nach dem Schmelzen ein klares durchsichtiges farbloses Glas, wodurch sie sich besonders charakterisirt, und erkannt werden kann.

Die Kieselsäure in den Silicaten läfst sich vor dem Löthrohr besonders durch die Behandlung mit Phosphorsalz erkennen. Die Basen in dem Silicate werden beim Schmelzen im Phosphorsalz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Man kann die kieselsaure Verbindung als Pulver oder als ein kleines Stückchen mit der Phosphorsalzperle schmelzen. Ist das Silicat sehr schwer durch Säuren zersetzbar, so wendet man sein Pulver, im anderen Fall wendet man ein Stückchen davon an. Beim längeren Schmelzen mit einem Ueberschufs von Phosphorsalz schwimmt die unaufgelöste halbdurchsichtige Kieselsäure in der Perle. Man kann sie besser bemerken, so lange das Glas noch heifs ist, als nach dem Erkalten, besonders wenn die Basen von der Art sind, dafs sie nach ihrer Auflösung im Phosphorsalz ein nach dem Erkalten opalisirendes Glas geben, oder ein

Glas, das durch Flattern unklar geblasen werden kann. Wenn eine zu untersuchende Substanz nur eine Spur von Kieselsäure enthält, so wird sie oft ganz vom Phosphorsalz aufgelöst, wie z. B. kieselhaltiges Roheisen.

Gegen Soda verhalten sich die Silicate verschieden. Im Allgemeinen kann man annehmen, daſs je mehr Kieselsäure in einem Silicate enthalten ist, es um so mehr mit Soda ein klares Glas giebt, das auch beim Erkalten klar bleiben kann. Dies ist z. B. beim Feldspath und bei den ihm ähnlichen Mineralien der Fall. Das Glas, welches durch Soda und Kieselsäure gebildet wird, hat nämlich die Eigenschaft, eine gewisse Menge der Basen aufzulösen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren. Wenn aber die Menge derselben bedeutender ist, so wird zwar das Silicat von der Soda unter Brausen zersetzt; das Ganze kann aber nicht zum klaren Glase geschmolzen werden, weil die Menge des entstandenen kieselsauren Natrons nicht hinreichend ist, die abgeschiedenen Basen aufzulösen. — Silicate, die für sich schmelzbar sind, aber deren Basen für sich nicht geschmolzen werden können, geben mit wenig Soda ein klares Glas, das aber von mehr Soda unklar, und von einer noch gröſseren Menge unschmelzbar wird, weil sich dann die ganze Menge der für sich unschmelzbaren Basen abscheidet. (Berzelius.) Die Silicate, welche Kalkerde und Magnesia enthalten, schmelzen mit Soda weniger leicht zu einer Kugel, als die, in denen diese Basen fehlen.

Die Kieselsäure unterscheidet sich also von anderen Substanzen dadurch, daſs sie in allen Säuren, auſser in Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich ist. Am sichersten kann man sie vor dem Löthrohre durch ihr Verhalten gegen Soda, und in ihren Verbindungen durch das gegen Phosphorsalz erkennen.

Kieselfluorwasserstoffsäure. $HF + SiF^2$.

Die wässerige Auflösung der Kieselfluorwasserstoffsäure hat einen rein sauren Geschmack. Sie bedarf, um verflüchtigt zu werden, einer höheren Temperatur als Wasser. Beim Abdampfen zersetzt sich die Säure; es entweicht dabei zuerst der Fluorkiesel, und es bleibt Fluorwasserstoffsäure zurück, die sich erst später verflüchtigt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure greift zwar das Glas nicht sehr bemerkbar an, doch wenn sie in gläsernen Gefäſsen abgedampft wird, so werden diese von der zuletzt frei werdenden Fluorwasserstoffsäure angegriffen. Wenn ein Tropfen der Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas abgedampft wird, so entsteht ein Fleck auf dem Glase, der durch Wasser nicht fortgewaschen werden kann.

Die verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure löst, wenn sie längere Zeit in gläsernen Gefäſsen aufbewahrt wird, eine ziemlich bedeutende

Menge von Basen aus dem Glase auf und es bildet sich ein weifser Absatz von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium. Sie enthält dann namentlich etwas Alkali mit Kalkerde, auch Eisenoxyd, wenn dasselbe im Glase enthalten war. In den meisten Fällen ist aber dennoch eine solche Kieselfluorwasserstoffsäure als Reagens zu gebrauchen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den Basen zu Kieselfluormetallen. Um sie zu erhalten, mufs ein Ueberschufs der Kieselfluorwasserstoffsäure zur Base gesetzt werden, weil sonst durch letztere die Kieselfluormetalle zersetzt werden könnten.

Die Kieselfluormetalle werden im Allgemeinen durch einen Ueberschufs von Base, welchen man zur Kieselfluorwasserstoffsäure hinzufügt, zersetzt. Nach Berzelius scheiden die Alkalien aber nur aus den Auflösungen von alkalischen Kieselfluormetallen reine Kieselsäure ab, und bilden dann reine alkalische Fluormetalle. Diese Zersetzung findet indessen besonders erst beim Kochen statt. Wenn man aber einen bedeutenden Ueberschufs der Alkalien, namentlich der Hydrate derselben, hinzufügt, so kann beim Erhitzen die gefällte Kieselsäure wieder aufgelöst werden. Wenn man zu einer heifsen Auflösung der alkalischen Kieselfluormetalle, welche Lackmus stark röthen, allmälig Alkalihydrat hinzufügt, so verschwindet die saure Reaction erst dann, wenn das zugefügte Alkalihydrat hinreicht, um mit dem vorhandenen Fluor neutrales Fluormetall unter Ausscheidung von Kieselsäure zu bilden. — Aus den Kieselfluormetallen, welche die Metalle der alkalischen Erden enthalten, scheiden die Alkalien Kieselsäure ab, gemengt mit dem Fluormetall der alkalischen Erde, welches durch die Alkalien nicht zersetzt wird. — Aus den Kieselfluormetallen, deren Metalle die Oxyde, die eigentlichen Erden und die eigentlichen Metalloxyde bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure in Verbindung mit der Erde oder dem Metalloxyde ab, während die ganze Menge des Fluors des Kieselfluormetalls mit dem Metalle des Alkali's ein alkalisches Fluormetall bildet. Ist das abgeschiedene Metalloxyd in Ammoniak auflöslich, so wird dessenungeachtet durch Ammoniak die Kieselsäure nicht allein, sondern in Verbindung mit einer bestimmten Menge des Oxyds gefällt.

Eine Auflösung von Kalisalzen bringt in der Kieselfluorwasserstoffsäure einen gelatinösen Niederschlag hervor, der so durchscheinend ist, dafs er anfangs fast gar nicht bemerkt, und nur nach längerer Zeit, nachdem er sich mehr abgesondert hat, daran erkannt werden kann, dafs er etwas mit Farben spielt, wodurch er besonders von der über ihm schwimmenden Flüssigkeit zu unterscheiden ist. Der Niederschlag des Kieselfluorkaliums ist sehr schwerlöslich, aber nicht unlöslich in Wasser. In wasserhaltigem Alkohol hingegen ist er

ganz unlöslich. Versetzt man daher die Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem gleichen Volumen von starkem Alkohol, so wird das Kali aus Kalisalzen vollständig gefällt. Auflösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali, so wie von Chlorkalium, geben mit der Kieselfluorwasserstoffsäure diesen Niederschlag, in welcher Menge man sie auch zu derselben hinzufügen mag. Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali hingegen geben diese Fällung nur, wenn sie nicht im Ueberschufs zur Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Verdünnte Säuren lösen den Niederschlag des Kieselfluorkaliums nicht auf. Durch Zusetzen auch von verdünntem Alkohol verliert der Niederschlag von seiner durchscheinenden Beschaffenheit und auch das Farbenspiel verschwindet. Auch durch langes Stehen wird der Niederschlag dichter und undurchsichtig.

Auflösungen von Natronsalzen verhalten sich gegen Kieselfluorwasserstoffsäure ähnlich wie die Kalisalze. Der Niederschlag ist aber nicht so durchscheinend, sondern mehr milchweifs und etwas schwerer; daher senkt er sich bald, auch zeigt er nicht das Farbenspiel des Kieselfluorkaliums. Auch das Kieselfluornatrium ist nicht unlöslich in Wasser, wohl aber in wasserhaltigem Alkohol, doch findet die vollständige Ausscheidung nicht so rasch statt, als bei der Kaliumverbindung.

Ammoniak erzeugt in der Kieselfluorwasserstoffsäure keine Fällung, wenn letztere sehr vorwaltend ist. Ist hingegen das Ammoniak vorwaltend, so erhält man einen starken Niederschlag von ausgeschiedener Kieselsäure. Auflösungen von Chlorammonium und anderen ammonikalischen Salzen erzeugen unter keinen Umständen Fällungen in Kieselfluorwasserstoffsäure.

Auflösungen von Baryterdesalzen erzeugen, in welchem Verhältnisse sie auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt werden, einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, der in verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist. In verdünnten Auflösungen erscheint derselbe nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, schneller aber durch Erhitzen der Flüssigkeit. In Wasser ist er nicht vollkommen unlöslich, wohl aber in wässerigem Alkohol.

Kalkerde-, Strontianerde- und Bleioxydsalze erzeugen in der Kieselfluorwasserstoffsäure keine Fällung. Eben so wenig die Auflösungen der Salze der meisten anderen Basen.

Werden die Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird aus ihnen neben Fluorkieselgas auch Fluorwasserstoffgas entwickelt, und es kann deshalb auf Glas nach demselben Verfahren durch Kieselfluorverbindungen eine Aetzung hervorgebracht werden, wie durch Fluormetalle (S. 697). Der gröfste Theil der Kie-

selfluormetalle wird durch concentrirte Schwefelsäure schnell zersetzt; es entwickelt sich Fluorkiesel in Gasform, und gewöhnlich erst beim Erhitzen entweicht der gröfste Theil des Fluorwasserstoffgases. Manche Kieselfluormetalle, wie das Kieselfluorcalcium, werden durch concentrirte Schwefelsäure schneller oder bei niedrigerer Temperatur zersetzt, als die Fluormetalle. So braust gepulverter Flusspath bei gewöhnlicher Temperatur durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, und entwickelt ein saures Gas, wenn er nicht rein ist, und Kieselfluorcalcium, oder vielmehr eingemengte Kieselsäure enthält.

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure treiben aus den Kieselfluormetallen die Kieselfluorwasserstoffsäure nur theilweise aus; und es werden auch umgekehrt diese Säuren nur unvollkommen durch die Kieselfluorwasserstoffsäure aus den salpetersauren Salzen und den Chlormetallen ausgeschieden. Wenn aber die Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen mit den Metallen dieser Salze bildet, so geschieht auf nassem Wege die Abscheidung vollkommen oder beinahe vollkommen.

Die Auflösungen der Kieselfluormetalle röthen fast alle das blaue Lackmuspapier.

Durch Glühen werden alle Kieselfluormetalle zersetzt; sie verwandeln sich dadurch in Fluormetalle, während Fluorkiesel gasförmig entweicht. Die Zersetzung geschieht in Destillationsgefäfsen beim Ausschlufs der Luft und bei Abwesenheit von Wasser vollständig; doch gehört oft eine lange anhaltende Hitze dazu, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. In offenen Gefäfsen fängt die Zersetzung früher an; das beim Glühen Zurückbleibende enthält dann aber gewöhnlich Kieselsäure, weil der Fluorkiesel während seiner Verflüchtigung durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird und Kieselsäure absetzt. Die gleiche Zersetzung wird oft durch das Krystallisationswasser, wenn dasselbe in dem Kieselfluormetall enthalten war, bewirkt. Glüht man das Kieselfluormetall in einem bedeckten Platintiegel, so belegt sich der Deckel auswendig und selbst auch inwendig mit einem Beschlag von Kieselsäure. — Die Kieselsäure, welche sich ausschied, ehe sich der Fluorkiesel von dem Fluormetall durch Verflüchtigung getrennt hatte, löst sich beim Schmelzen in dem Fluormetall auf. Löst man letzteres in Wasser auf, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück. Will man aber das Fluormetall ganz rein von jeder Spur von Kieselsäure haben, so mufs man die filtrirte Auflösung desselben in der Platinschale abdampfen, das Abgedampfte noch einmal im bedeckten Platintiegel schmelzen, und wiederum auflösen, wobei von Neuem etwas Kieselsäure ungelöst zurückbleibt.

Werden die Kieselfluormetalle mit einem Ueberschufs von koh-

lensaurem Alkali geschmolzen, so werden sie vollständig unter Bildung von kieselsauren Salzen und Fluormetallen zersetzt.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Kieselfluormetalle wie Fluorverbindungen. Wegen der leichten Flüchtigkeit des Fluorkiesels geben sie mit Phosphorsalz und selbst mit Soda die Reactionen der Kieselsäure nicht. Erhitzt man sie für sich auf Kohle, so beschlägt die Kohle in der Nähe der Probe mit einem Anflug von Kieselsäure.

Durch die Aetzung des Glases bei Behandlung der Kieselfluormetalle mit Schwefelsäure kann also in denselben die Gegenwart der Fluormetalle gefunden werden; die Gegenwart des Fluorkiesels findet man entweder durch Erhitzen derselben, oder durch Behandlung mit Alkalien, durch welche in den meisten Fällen Kieselsäure ausgeschieden wird. — Um eine geringe Menge von Kieselsäure neben bedeutenden Mengen von Fluor aufzufinden, mufs man so verfahren, wie im zweiten Theile dieses Werkes bei der Trennung der Kieselsäure vom Fluor angegeben ist.

LX. Bor. B.

Das Bor ist im amorphen Zustande ein dunkelbräunliches Pulver, das einen Stich ins Grünliche hat und stark schmutzend ist. Es ist in Wasser etwas auflöslich, die Auflösung ist gelb, mit einem Stich ins Grüne. Wird sie zur Trocknifs abgedampft, so hinterläfst sie das Bor als einen durchscheinenden gelblich grünen Ueberzug, der beim vollkommenen Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem ungelösten Bor vollkommen ähnlichen Pulver zerfällt. Wird die Auflösung des Bors mit Chlorammonium versetzt, so trübt sie sich, und das Bor wird ausgefällt.

Durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft bis zum Weifsglühen schrumpft das Bor zusammen, schmilzt aber nicht und verflüchtigt sich nicht oder vielleicht bei sehr hoher Temperatur in einem sehr geringen Grade. Es wird dadurch so dicht, dafs es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt, was es im ungeglühten Zustande nicht thut. Die Farbe des Bors wird durch Glühen dunkler.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt das Bor und glimmt lebhaft mit röthlicher Farbe. Es bildet sich dann neben Borsäure auch Stickstoffbor. In Sauerstoffgas verbrennt es mit intensiver Hitze; aber weder durch Verbrennen in der Luft noch in Sauerstoffgas oxydirt sich das Bor vollständig, weil die durch Verbrennen entstandene Borsäure schmilzt, und den nicht oxydirten Theil des Bors gegen die Einwirkung des Sauerstoffs schützt.

Durch Salpetersäure und Königswasser wird das Bor beim Erhitzen sehr leicht zu Borsäure oxydirt. Wird es mit Kalihydrat ge-

schmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers des Kali's unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Borsäure. Beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien oxydirt sich das Bor auf Kosten der Kohlensäure und es wird Kohle ausgeschieden. Wenn es mit salpetersaurem Kali gemengt ist, so verpufft es beim Erhitzen mit Heftigkeit (Berzelius).

Aus schmelzendem Aluminium kann das Bor auch krystallisirt erhalten werden in octaedrischen Krystallen, welche hinsichtlich der Härte und dem Glanze dem Diamante ähnlich sind; sie sind hellgelblich oder bräunlich und durchscheinend und haben das specifische Gewicht 2,68.

Das krystallisirte Bor, das übrigens noch nicht im Zustand der gröfsten Reinheit dargestellt werden konnte, sondern noch immer kleine Mengen von Kohle, und auch von Aluminium enthielt, unterscheidet sich vom amorphen dadurch, dafs es bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs mehr widersteht; bei einer Temperatur indessen, bei welcher Diamant verbrennt, wird es oberflächlich oxydirt, aber die sich bildende Schicht von Borsäure schützt die Krystalle vor weiterer Oxydation. Es wird von einfachen Säuren und von Mischungen derselben bei keiner Temperatur angegriffen. Nur durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird es beim Rothglühen unter Entwickelung von schweflichter Säure oxydirt. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali wird es beim Rothglühen nicht merklich angegriffen. Eine kochende Lösung von Natronhydrat greift es nicht an, aber durch Schmelzen mit Natronhydrat und mit kohlensaurem Natron wird es beim Rothglühen langsam aufgelöst (Wöhler und Deville).

Wird amorphes Bor in Schwefelgas bei hoher Temperatur erhitzt, so verbindet es sich mit demselben zu Schwefelbor, welches durch Wasser mit Heftigkeit in Schwefelwasserstoff und in Borsäure verwandelt wird.

Wird amorphes Bor oder ein inniges Gemenge von Borsäure und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so bildet sich Chlorbor, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, aber durch eine Kältemischung zu einer Flüssigkeit condensirt wird. Durch Wasser wird es in Borsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Das Bor verbindet sich beim Glühen mit dem Stickstoff zu Borstickstoff, der ein graues oder weifsgraues unschmelzbares Pulver bildet. Auch in einem Strome von Stickstoffoxydgas bei gelinder Hitze noch nicht bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich das amorphe (nicht aber das krystallisirte) Bor unter starker Lichterscheinung, und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt dasselbe Ammoniak.

Borsäure. BO^3. (?)

Die Borsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses durchsichtiges und sprödes Glas; in der Rothglühhitze schmilzt sie, ohne sich bei Abwesenheit von Wasserdampf merklich zu verflüchtigen, sie ist dann nicht dünnflüssig, sondern etwas schwerflüssig und teigig, wenigstens wenn die Hitze nicht sehr stark ist, in starker und anhaltender Weifsglühhitze ist sie vollkommen flüchtig. Nach dem Schmelzen in Platingefäfsen löst sich die Borsäure etwas schwer in Wasser, aber unter Wärmeentwickelung auf; wird sie in heifsem Wasser aufgelöst, so scheiden sich bei dem Erkalten perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende, schuppige Krystalle vom Hydrat der Borsäure aus. Auch in Alkohol ist die Borsäure löslich.

Nach dem Schmelzen zeigt die Borsäure keine Spur von Krystallisation und ist vollständig amorph.

Die Auflösung der Borsäure färbt das blaue Lackmuspapier schwach roth, aber das gelbe Curcumapapier schwach rothbräunlich. Diese Bräunung ist unmittelbar nach dem Eintauchen noch nicht zu bemerken, sondern zeigt sich erst nach dem völligen Eintrocknen, verschwindet dann aber nicht wieder beim Eintauchen in Wasser. Taucht man das gebräunte Papier in verdünnte Kalilösung, so wird es vorübergehend blau, oder, wenn die Bräunung nur sehr schwach war, graublau. Diese Reaction der Borsäure wird auffallend verstärkt, wenn die Lösung derselben vorher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, Chlorwasserstoffsäure hat diese Wirkung in weit geringerem Maafse. Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs das Curcumapapier beim Eintauchen in reine nur wenig verdünnte Schwefelsäure weinroth gefärbt wird, und, wenn verdünnte Schwefelsäure darauf eintrocknet, an den Seiten und besonders an den Ecken diese Farbe annimmt. Beim Eintauchen in Wasser wird dann aber die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt und beim Eintauchen in verdünnte Kalilösung verhält es sich, wie das gelbe Curcumapapier.

Die Lösung der borsauren Alkalien färbt das Curcumapapier ähnlich braunroth wie schwach-alkalische Lösungen; nach Zusatz einer starken Säure verhalten sich die Lösungen der borsauren Alkalien oder anderer borsauren Salze ähnlich wie die freie Borsäure gegen Curcumapapier. Diese Reaction kann mit grofsem Vortheile benutzt werden, um selbst kleine Mengen von einem borsauren Salze in einer Lösung zu entdecken. Es ist hierbei aber zu bemerken, dafs die Lösungen von Zirkonerde (S. 462), Titansäure (S. 450), Tantalsäure (S. 477), Niobsäure (S. 491) und Molybdänsäure in starken Säuren ebenfalls das Curcumapapier bräunen.

Wird die wässerige Auflösung der Borsäure abgedampft, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen viel Borsäure, selbst wenn das Abdampfen bei sehr gelinder Wärme geschieht. Man kann diese Verflüchtigung der Borsäure auch nicht gut verhindern, wenn man während des Abdampfens von Zeit zu Zeit einen Ueberschufs von Ammoniak hinzufügt. Ein Ueberschufs von einer starken feuerbeständigen Base, auch von kohlensauren Alkalien, verhindert aber die Verflüchtigung der Borsäure beim Abdampfen. Es mufs jedoch die hinzugefügte Base auflöslich sein, denn selbst eine grofse Menge von hinzugesetztem Bleioxyd kann die theilweise Verflüchtigung der Säure beim Abdampfen nicht verhindern.

Dampft man die alkoholische Lösung der Borsäure ab, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Alkohols mehr Borsäure, als mit den Dämpfen des Wassers beim Abdampfen der wässerigen Lösung.

Die Borsäure theilt brennenden Gasen, mit denen sie sich verflüchtigt, eine grüne Farbe mit. Bringt man etwas befeuchtete Borsäure in dem Oehr eines feinen Platindrahtes in den äufsern Saum der schwach blauen Flamme eines Bunsenschen Brenners, so wird der Saum der Flamme oberhalb der Probe grün gefärbt. Borsaure Salze bringen dieselbe Färbung hervor, wenn man sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure, der man etwas Wasser zugesetzt hat, befeuchtet. Da die Borsäure schon bei niedriger Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen, so ist es nicht nöthig, das Oehr des Platindrahtes in die Flamme zu bringen, man braucht es nur der Flamme am untern Rande ganz nahe zu halten, so wird die Probe nach kurzer Zeit heifs genug, dafs Borsäure verdampft und den äufsersten Saum der Flamme färbt. Man vermeidet dadurch, dafs die Flamme auch durch andere in der Substanz etwa vorhandene Stoffe gefärbt wird, deren Farbe zwar meistens erst später, nachdem schon die Färbung durch die Borsäure verschwunden ist, eintritt, aber doch, wie bei Gegenwart von Kupfer, zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Vermischt man die Schwefelsäure, mit der man die Probe befeuchtet, vorher mit etwas Fluorwasserstoffsäure, so läfst sich die Färbung deutlicher erkennen. — In einem Spectralapparat zeigt eine durch Borsäure gefärbte Flamme vier grüne Streifen.

Besonders ist es aber die alkoholische Lösung der Borsäure, welche mit grüner Flamme brennt, wenn sie angezündet wird. Diese Eigenschaft der Borsäure ist besonders charakteristisch für dieselbe, und man benutzt sie, um die Gegenwart der Borsäure sicher zu erkennen, da diese sonst so wenig hervorstechende Reactionen mit Reagentien giebt, durch welche sie leicht erkannt werden könnte. Die grüne Färbung der Flamme von der alkoholischen Lösung der Borsäure ist besonders deutlich zu erkennen, wenn diese umgerührt wird.

und in den Augenblicken, wenn die Flamme ausgeblasen, und wieder angezündet wird. Ein Zusatz von Fluorwasserstoffsäure verstärkt auch hier die Färbung. Wenn nur kleine Mengen von Borsäure in vielem Alkohol aufgelöst sind, so brennt die Lösung zuerst mit der dem Alkohol eigenthümlichen Farbe, und nur gegen das Ende färben sich die Spitzen der Flammen grün. Sicherer noch erkennt man die grüne Farbe der Flamme, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle legt und dieselbe mit einem Glasstabe stark bewegt und umrührt. Es glückt auf diese Weise, die Gegenwart von sehr kleinen Mengen von Borsäure aufzufinden. Die grüne Farbe des brennenden Alkohols wird von der Bildung des flüchtigen borsauren Aethyloxyds bedingt.

Ist aber die Borsäure mit einer starken Base verbunden, so mufs man zu dem borsauren Salze Schwefelsäure setzen und dann das Ganze mit Alkohol übergiefsen, worauf dieser angezündet mit grüner Flamme brennt. Die Farbe der Flamme ist in diesem Falle aber gewöhnlich nicht so schön grün, wie die der reinen Borsäure in Alkohol, weil das entstandene schwefelsaure Salz oft ebenfalls einen Einflufs auf die Farbe der Flamme ausübt. — Von den starken Basen macht das Ammoniak in so fern eine Ausnahme, als es die grüne Flamme nicht verhindert. Uebersättigt man eine concentrirte wässerige Auflösung von Borsäure mit Ammoniak, und fügt dann Alkohol hinzu, so brennt dieser anfangs nicht mit grüner Farbe, wohl aber später, da mit den Dämpfen das Ammoniak sich meistentheils verflüchtigt.

Fügt man zu den borsauren Salzen mit starken Basen statt der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure hinzu, so ist die grüne Färbung nicht sehr stark.

Da die grüne Färbung der Flamme von der alkoholischen Lösung der Borsäure eins der wishtigsten Erkennungsmittel dieser Säure ist, so mufs hier bemerkt werden, dafs auch Kupferoxydsalze, wenn sie mit Alkohol übergofsen werden, oder wenn zu ihrer concentrirten wässerigen Lösung Alkohol hinzugefügt wird, der Flamme derselben eine grüne Farbe mittheilen. Es ist dies besonders bei solchen Kupferoxydsalzen der Fall, welche in Alkohol auflöslich sind, wie z. B. Kupferchlorid. — Auch wenn ein alkalisches Chlormetall mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure übergossen, dann Alkohol hinzugefügt, und dieser angezündet wird, so kann derselbe durch das sich bildende Chloraethyl mit einer grünen Flamme brennen, die indessen doch deutlich blaugrün ist, und weit weniger Aehnlichkeit mit der der alkoholischen Lösung der Borsäure hat, als die, welche durch Kupferoxydsalze erzeugt wird.

Es ist sehr auffallend, dafs einige organische Säuren, besonders Weinsteinsäure, wenn sie in bedeutenden Mengen vorhanden sind, der

Borsäure die Eigenschaft entziehen, in ihrer alkoholischen Lösung mit grüner Flamme zu brennen. Fügt man aber zu der alkoholischen Lösung Schwefelsäure hinzu, so tritt die grüne Färbung wieder hervor.

In Fluorwasserstoffsäure löst sich die Borsäure, auch die geschmolzene, leicht und unter Wärmeentwickelung auf. Wird die Auflösung in einem Platingefäfs abgedampft, so verflüchtigt sie sich, wenn sie rein war, mit einem starken Rauche gänzlich. War sie mit feuerbeständigen Basen verbunden, so bleiben diese als Fluormetalle zurück. Auf diese Weise kann man am besten die Borsäure prüfen, ob sie ganz rein, oder mit feuerbeständigen Substanzen verunreinigt war. — Eine Lösung von viel Borsäure in Fluorwasserstoffsäure greift das Glas nicht an.

Wird Borsäure mit Fluorammonium gemengt, und das Gemenge erhitzt, so verflüchtigt sich das Ganze leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Wird aber Borsäure mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium gemengt, und das Gemenge geschmolzen, so wird nur wenig Borsäure verflüchtigt.

Die Borsäure ist eine so schwache Säure, dafs sie selbst als sehr concentrirte Lösung die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht austreibt und beim Erhitzen nur in einem sehr geringen Grade. Erst wenn die Lösungen der Borsäure und der kohlensauren Alkalien bis zur Trocknifs abgedampft worden sind, und man die trockne Masse zu erhitzen und zu glühen anfängt, findet die Entwickelung der Kohlensäure statt, ohne jedoch ein sehr starkes Schäumen zu bewirken. — Beim Schmelzen kann die Borsäure aber auch wegen ihrer sehr geringen Flüchtigkeit stärkere Säuren, wenn diese flüchtig sind, aus ihren Verbindungen austreiben.

Von den Salzen der Borsäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, in Wasser auflöslich. Die Verbindungen der Borsäure mit Metalloxyden sind, wenn auch in Wasser nicht unlöslich, doch meistentheils sehr schwer löslich.

Die auflöslichen borsauren Salze der Alkalien, selbst die Lösung des vierfach borsauren Natrons, bläuen in ihren Auflösungen das Lackmuspapier und können Ammoniak aus den Lösungen ammoniakalischer Salze austreiben. Die neutralen borsauren Alkalien ziehen in ihrer Auflösung, und selbst auch im trockenen krystallisirten Zustande, Kohlensäure aus der Luft an, und bilden dann nach längerer Zeit wieder zweifach-borsaure Alkalien, gemengt mit kohlensaurem Alkali.

Werden die concentrirten wässerigen heifsen Auflösungen der borsauren Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet sich beim Erkalten die schwerlösliche Borsäure in Gestalt von Schuppen aus.

Die Borsäure ist eine so schwache Säure, dafs die borsauren Salze meistens durch Wasser zersetzt werden. Fügt man zu einer mit Lackmustinctur vermischten concentrirten Lösung von Borax vorsichtig so viel Essigsäure, bis die Farbe der Lösung nicht mehr blau sondern röthlich ist, so wird durch Zusatz einer grofsen Menge von Wasser die Lösung wieder blau. Nur in sehr wenigen Fällen ist ein schwerlösliches oder unlösliches borsaures Salz, das man durch Fällung vermittelst einer Lösung von Borax oder von neutralem borsaurem Natron dargestellt hat, den Sättigungsgraden dieser borsauren Salze entsprechend zusammengesetzt. Es findet dies nur bei den alkalischen Erden statt, und auch nur dann, wenn die Lösungen concentrirt waren und der Niederschlag nicht ausgewaschen wird. Mit je mehr Wasser man die gefällten borsauren Salze behandelt, und je heifser das Wasser ist, desto mehr Borsäure wird denselben entzogen.

Eine verdünnte Auflösung von Borax und noch mehr eine verdünnte Lösung von neutralem borsaurem Natron verhält sich gegen manche lösliche Salze ähnlich, wie eine Lösung von Natronhydrat.

Chlorbarium giebt mit der Boraxauflösung einen weifsen voluminösen Niederschlag, der sich schwer senkt und schon in vielem hinzugesetzten Wasser, leichter noch in überschüssigem Chlorbaryum oder in Chlorammonium löslich ist.

Chlorcalcium zeigt ein ganz ähnliches Verhalten.

Schwefelsaure Magnesia erzeugt in Boraxauflösung keinen Niederschlag. Wird indessen die Auflösung gekocht, so entsteht ein Niederschlag, der Magnesia, Borsäure und Natron enthält, und der beim Erkalten wieder verschwindet.

Schwefelsaures Manganoxydul bringt in einer Boraxauflösung einen starken Niederschlag hervor, der in einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul wenig oder fast gar nicht löslich ist. In einer Auflösung von Chlorammonium hingegen ist er leicht auflöslich.

In einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd entsteht durch Boraxauflösung eine Fällung von neutralem borsaurem Zinkoxyd, die leicht in einem Ueberschufs des schwefelsauren Zinkoxyds auflöslich ist. Das borsaure Zinkoxyd schmilzt beim Glühen, und bildet nach dem Erkalten krystallinische Blättchen, welche sich sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure lösen.

Auflösungen von schwefelsaurem Kobalt- und Nickeloxyd geben in der Auflösung des Borax röthliche und grünliche Fällungen von basischen borsauren Salzen, die im Ueberschufs der metallischen Auflösungen auflöslich sind.

Eine Alaunauflösung giebt in einer Auflösung von Borax eine

Fällung, die in einem Ueberschufs der Alaunauflösung auflöslich ist, und Thonerde, Borsäure und Natron enthält.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes erzeugt in den Auflösungen von Borax einen gelblichen Niederschlag, der Eisenoxyd, Borsäure und Natron enthält, und der in überschüssiger Eisenoxydauflösung leicht auflöslich ist. Durch Kochen wird der Niederschlag braun und von der Farbe des reinen Eisenoxyds. — Setzt man zu einer Auflösung von Borax einen sehr bedeutenden Ueberschufs von Eisenoxydlösung, und darauf Ammoniak, so enthält das gefällte Eisenoxyd den gröfsten Theil der Borsäure.

Setzt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer concentrirten Auflösung von Borax, so entsteht ein weifser Niederschlag von neutralem borsaurem Silberoxyd. Derselbe ist in vielem hinzugefügtem Wasser vollständig auflöslich. — Wird hingegen eine concentrirte Auflösung von Borax mit sehr vielem Wasser verdünnt — mit ungefähr so vielem als nothwendig ist, um das borsaure Silberoxyd, welches durch die Boraxauflösung gefällt würde, vollständig aufzulösen, also mit der 30- bis 40fachen Menge des ursprünglichen Volumens — so entsteht durch hinzugefügte salpetersaure Silberoxydauflösung ein brauner Niederschlag, der lange suspendirt bleibt, und durch noch mehr hinzugefügtes Wasser nicht aufgelöst wird. Der Niederschlag enthält keine Borsäure, und besteht aus reinem Silberoxyd. Wenn das gefällte neutrale borsaure Silberoxyd nach dem Filtriren ausgewaschen wird, so verliert es Borsäure, und wendet man kochendes Wasser an, so erhält man reines Silberoxyd, das an der Luft Kohlensäure anzieht. Wird das neutrale borsaure Silberoxyd geglüht, so schmilzt es zu einer blasigen roth aussehenden Masse, die beim ferneren Glühen sich nicht verändert, und nicht an Gewicht abnimmt. Sie löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf, und enthält metallisches Silber nur dann eingemengt, wenn zu viel Borsäure dem Salze durch das Wasser entzogen worden ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul verhält sich gegen Boraxauflösungen ähnlich, wie eine salpetersaure Silberoxydauflösung. Wird dieselbe zu einer concentrirten Boraxauflösung gesetzt, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag von borsaurem Quecksilberoxydul, der in vielem Wasser ganz auflöslich ist. Fügt man aber die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung zu einer sehr verdünnten Boraxauflösung, so entsteht eine schwarzgraue Fällung, die lange suspendirt bleibt.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt in der Auflösung des Borax einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd erzeugt in der Boraxauflösung einen weifsen Niederschlag von fast neutralem borsaurem Bleioxyd, der in einem Ueberschufs der Boraxauflösung ganz unauflöslich, aber vollkommen auflöslich in einem Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd ist, besonders beim Erhitzen. Bei erhöhter Temperatur schmilzt er zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Glase erstarrt.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in der Lösung des Borax einen voluminösen blauen Niederschlag hervor, der sich schwer senkt, und durch Auswaschen mit heifsem Wasser grün, braun und endlich schwarz wird, so dafs Kupferoxyd zurückbleibt.

Werden borsaure Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, erhitzt, so blähen sie sich, während sie das Wasser verlieren, aufserordentlich stark auf, mehr als dies sonst andere Salze zu thun pflegen. Neutrales borsaures Natron bläht sich bei weitem mehr auf, als der gewöhnliche Borax. Nach dem Verluste des Wassers schmelzen sie beim ferneren Erhitzen, fliefsen ruhig und erstarren beim Erkalten zu einem Glase. Das neutrale borsaure Natron schmilzt sehr schwer, wie denn überhaupt die neutralen Salze der Borsäure sehr schwer schmelzbar sind; je mehr die borsauren Salze aber Borsäure enthalten, um so schmelzbarer sind sie. Auch wenn die wasserhaltigen borsauren Salze schwerlöslich oder unlöslich sind, so verlieren sie beim Erhitzen das Wasser unter Aufblähen.

Vor dem Löthrohre findet man die Borsäure in den borsauren Salzen, indem man sie im gepulverten Zustande mit 3 bis 4 Theilen von einem Flufse mengt, der aus einem Theil gepulverten Flufsspath und $4\frac{1}{2}$ Theilen saurem schwefelsaurem Kali zusammengesetzt ist. Die Mengung wird mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt, und dieser in das Oehr eines Platindrahtes gestrichen. Man schmelzt ihn dann innerhalb der blauen Flamme zusammen. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äufsere Flamme rund herum durch sich verflüchtigendes Fluorbor gelblichgrün. Die grüne Färbung verschwindet, sobald das Fluorbor sich gänzlich verflüchtigt hat, und kommt nicht wieder; sie mufs daher im Schmelzungsaugenblick beobachtet werden. Wenn die zu untersuchende Substanz nur wenig Borsäure enthält, so mufs man gut Acht geben, weil die grüne Färbung der äufseren Flamme dann nur wenige Augenblicke dauert (Turner). Diese Probe ist besonders anzuwenden, wenn Silicate kleine Mengen von Borsäure enthalten. In den borsauren Salzen erkennt man die Borsäure einfacher. Diejenigen, welche starke Basen enthalten, befeuchtet man mit concentrirter Schwefelsäure, und setzt sie der Spitze der innern Flamme aus; die äufsere Flamme färbt sich dann grün. Die borsauren Salze bewirken allein schon eine grüne Färbung der

äufsern Löthrohrflamme, wenn die Borsäure in ihnen an schwache Basen gebunden ist. Hierbei ist zu bemerken, dafs phosphorsaure Salze mit Schwefelsäure befeuchtet (S. 690) und Kupferverbindungen (S. 311) die äufsere Flamme des Löthrohrs auch grün färben können.

Die sicherste Erkennung der Borsäure ist also sowohl die grüne Färbung, welche der Flamme des Alkohols durch freie Borsäure und durch die durch Schwefelsäure zersetzten borsauren Salze mitgetheilt wird, als auch die braune Färbung des Curcumapapiers, wenn zu der Lösung der Borsäure, oder der der borsauren Salze verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist. Kleine Mengen von Borsäure können auch noch durch ihre Verwandlung in Fluorbor auf eine Weise, wie es weiter unten beschrieben wird, gefunden werden.

Borfluorwasserstoffsäure. $HF + BF^3$.

Das Fluorbor, BF^3, ist im reinen Zustande ein farbloses Gas, das bei Berührung mit der Luft einen starken Rauch bildet, und von einem sauren erstickenden Geruche ist. Durch starken Druck und Kälte kann es zu einer farblosen dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden. Es greift das Glas nicht an. Ein Gemenge von Flufsspath mit vieler wasserfreier Borsäure in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergofsen, kann auf einer darüber gelegten Glasplatte daher keine Aetzung hervorbringen.

Das Fluorbor löst sich in sehr grofser Menge in Wasser auf. In der concentrirtesten Auflösung hat das Fluorbor keine andere Zersetzung erlitten, als dafs sich fluorwasserstoffsaure Borsäure (Fluorborsäure) ($BO^3 + 3HF$) gebildet hat. Diese Auflösung ist etwas dickflüssig, nicht unähnlich der concentrirten Schwefelsäure, auch schwärzt sie wie diese organische Körper. Durch Erhitzen entweicht aus ihr zuerst gasförmiges Fluorbor, und dann verflüchtigt sie sich unverändert.

Verdünnt man diese Säure mit mehr Wasser, oder behandelt man das Fluorbor mit weit mehr Wasser, als zur völligen Sättigung desselben nothwendig ist, so scheidet sich Borsäure aus, während eine Verbindung von Fluorbor und Fluorwasserstoff (Borfluorwasserstoffsäure) aufgelöst bleibt.

Die Borfluorwasserstoffsäure hat einen sauren Geschmack. Wird sie abgedampft, so geht zuerst Fluorwasserstoff fort, und es bleibt Fluorborsäure zurück, die sich bei stärkerer Hitze so verhält, wie es oben angegeben worden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur greift die verdünnte Borfluorwasserstoffsäure das Glas nicht an; concentrirt man sie aber in Glasgefäfsen, so wirkt die zuerst sich ausscheidende Fluorwasserstoffsäure, statt zu entweichen, auf das Glas. Vermischt man sie aber mit einem Ueberschufs von Borsäure, so kann sie in Glas-

gefäfsen abgedampft werden; man erhält dann durch Abdampfen Fluorborsäure.

Die Borfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den Basen zu Fluordoppelverbindungen (Borfluormetallen).

Auflösungen von Kalisalzen erzeugen in der Borfluorwasserstoffsäure einen gelatinösen voluminösen Niederschlag, der von ganz ähnlicher Beschaffenheit und äufserem Ansehen wie der des Kieselfluorkaliums (S. 766) ist. Er ist nur minder durchscheinend als dieser, daher gleich besser zu erkennen; auch zeigt er kein Farbenspiel. Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali, im Ueberschufs hinzugefügt, zersetzen das gefällte Salz nicht, das sich hierdurch wesentlich vom Kieselfluorkalium unterscheidet. Sie können auch mit dem gefällten Salze gekocht werden, ohne eine Zersetzung zu bewirken. — In vielem heifsen Wasser löst sich das Borfluorkalium auf, scheidet sich aber beim Erkalten gröfstentheils wieder aus, weil es nur sehr wenig auflöslich in Wasser ist. Durch Zusetzen von Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist, wird der Niederschlag noch weniger durchscheinend als zuvor. In einer Lösung von essigsaurem Kali ist der Niederschlag unlöslich.

Natronsalze bringen in der Borfluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag hervor, eine Eigenschaft, wodurch sich letztere wesentlich von der Kieselfluorwasserstoffsäure unterscheidet. Auch Auflösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron erzeugen in der Borfluorwasserstoffsäure keine Fällung, wenn letztere vorwaltet. Sind jene aber im Ueberschufs vorhanden, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, der aber durch hinzugefügtes Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht aufgelöst wird.

Ammoniaksalze erzeugen ebenfalls mit Borfluorwasserstoffsäure keine Fällung. Auch freies Ammoniak thut dies nicht, wenn die Säure im Ueberschufs vorhanden ist. Wenn das Ammoniak aber vorwaltet, so entsteht eine Fällung, welche jedoch in hinzugesetztem Wasser auflöslich ist. Wird zu einer Auflösung von Fluorammonium Borsäure gesetzt, so wird durch dieselbe Ammoniak frei, indem sich Borfluorammonium bildet. (Berzelius.)

Chlorcalcium bringt in nicht zu verdünnten Auflösungen einen geringen Niederschlag hervor, der krystallinisch wird, aber in vielem Wasser auflöslich ist.

Chlorbarium erzeugt eine in hinzugesetztem Wasser nicht lösliche Fällung.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt einen Niederschlag; salpetersaures Bleioxyd hingegen nicht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt eine weifse Trübung, salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht.

Die alkalischen Borfluormetalle röthen das Lackmuspapier nicht, wie die alkalischen Kieselfluormetalle (S. 766). Setzt man zu der Auflösung einer Verbindung von Fluorkalium oder Fluornatrium mit Fluorwasserstoff — saures Fluorkalium oder saures Fluornatrium — welche Lackmuspapier röthet, nach und nach freie Borsäure, welche ebenfalls das Lackmus roth färbt, so wird dadurch zuerst eine Flüssigkeit gebildet, die das Lackmuspapier unverändert läfst, dann eine, die dasselbe bläut, und durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Borsäure entsteht endlich eine Röthung des Lackmuspapiers. Es bildet sich hierbei Borfluormetall, welches das Lackmuspapier nicht verändert, und Fluormetall, welches dasselbe bläut (S. 695).

Die Borfluormetalle färben das Curcumapapier nicht braun. Befeuchtet man Borfluorkalium auf Curcumapapier mit Wasser, so entsteht auch keine braune Färbung des Papiers. Fügt man aber etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht nach dem Trocknen eine Bräunung des Curcumapapiers.

Im Allgemeinen werden die Borfluormetalle durch die Hydrate der Alkalien und durch die kohlensauren Alkalien so wie auch durch Ammoniak nicht zersetzt, selbst nicht beim Erhitzen, wodurch sie sich wesentlich von den Kieselfluormetallen unterscheiden (S. 766). Nur einige Borfluormetalle scheinen durch einen Ueberschufs von Base in Fluormetalle und in borsaure Salze zerlegt zu werden, so wie andere auch durch Behandlung mit vielem Wasser und selbst durch Alkohol zersetzt werden können.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Borfluormetalle auf eine ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle, aber schwerer und langsamer, und nur beim Erhitzen zersetzt. Zuerst entweicht dabei Fluorborgas, dann entsteht gewöhnlich flüssige Fluorborsäure und Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt ein schwefelsaures Salz zurück. Geschehen diese Zersetzungen in Glasgefäfsen, so werden diese stark angegriffen. Geschieht die Zersetzung in Platingefäfsen, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei der Zerlegung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure (S. 697).

Werden die Borfluormetalle mit Alkohol übergossen, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, nicht mit grüner Flamme. Setzt man aber Schwefelsäure hinzu, so zeigt sich eine schöne grüne Färbung der Flamme, besonders beim letzten Aufflackern derselben. Die Farbe der Flamme ist selbst oft reiner grün, als die von einer alkoholischen Auflösung der reinen Borsäure.

Eine Lösung von Fluorbor oder von Borfluorwasserstoffsäure in Alkohol brennt mit schöner grüner Flamme. Wenn man ein Gemenge von einem borsauren Salze und Flufsspath in einer Platinretorte mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die Dämpfe in Alkohol

leitet, so kann durch die kleinsten Mengen von Borsäure im Gemenge der Alkohol die Fähigkeit erhalten, mit grüner Flamme zu brennen. Es können auf diese Weise sehr kleine Mengen von Borsäure in Salzgemengen entdeckt werden.

Durch Glühen werden die Borfluormetalle auf ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle zerlegt, aber schwerer als diese. Es entwickelt sich Fluorborgas, welches, wenn das Borfluormetall nicht wasserfrei gewesen ist, und das Glühen in einer kleinen Glasretorte geschah, sich als Fluorborsäure in Tröpfchen absetzt, die einem Sublimate ähnlich sind, und es bleibt Fluormetall zurück. Glüht man die Borfluormetalle in einem Platintiegel, so setzt sich an den Rand des Deckels geschmolzene Borsäure an, welche durch das Wasser der Luft oder der Flamme aus dem Fluorbor da gefällt wird, wo dieses hervordringt.

Vor dem Löthrohre schmelzen die alkalischen Borfluormetalle und verwandeln sich in Fluormetalle. Betröpfelt man sie auf Kohle mit concentrirter Schwefelsäure, und leitet die Spitze der inneren Flamme des Löthrohrs darauf, so färbt sich diese schön grün, aber nicht auf lange Zeit. Dasselbe geschieht auch, wenn man das Borfluormetall mit saurem schwefelsaurem Kali mengt, und dies Gemenge der Löthrohrflamme aussetzt.

Die Borfluormetalle zeichnen sich also dadurch aus, dafs sie, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, das Glas ätzen, und nach Hinzufügung von Alkohol der Flamme desselben eine schöne grüne Farbe mittheilen.

LI. Kohle (Kohlenstoff). C.

Die Kohle erscheint in zwei Modificationen, die mehr von einander verschieden sind, als zwei Modificationen irgend eines anderen einfachen Stoffes. Die eine dieser Modificationen ist farblos und äufserst hart, die andere schwarz und bei weitem minder hart.

Die farblose Modification der Kohle kommt als Diamant in der Natur vor, und ist noch nicht künstlich dargestellt worden. Er findet sich nur krystallisirt, ist gewöhnlich farblos, seltener durch unwesentliche Beimengungen gefärbt. Bisweilen ist er selbst von schwarzer Farbe, aber dann sichtlich gefärbt durch Einmengungen von der schwarzen Modification der Kohle. Er ist härter, als irgend ein anderer bekannter Körper, ist ein Nichtleiter der Elektricität und ein schlechter Leiter der Wärme. Seine Dichtigkeit ist 3,5. Hinsichtlich seines Verhaltens bei erhöhter Temperatur, beim Ausschlufs und beim Zutritt der Luft, so wie gegen Reagentien kommt er mit der zweiten Modification der Kohle, namentlich mit den dichtesten Abänderungen derselben überein.

Der wesentliche Charakter der zweiten Modification der Kohle ist die schwarze Farbe und die geringere Härte. Sie ist von verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit oder vielmehr der Porosität, und dadurch oft von sehr verschiedenen Eigenschaften, aber diese scheinen nur von der verschiedenen mechanischen Structur herzurühren, und es finden eigentlich keine anderen chemischen Unterschiede statt, als eine schwerere oder leichtere Einwirkung der Reagentien auf die dichteren oder minder dichten Abänderungen der schwarzen Modification.

Die schwarze Modification der Kohle ist fast immer amorph, nur die dichteste Abänderung derselben, der Graphit, findet sich bisweilen krystallisirt. Ist die Kohle aus nicht schmelzbaren organischen Substanzen durch Glühen beim Ausschlufs der Luft erhalten worden, so hat sie die Structur derselben. Die schwarze Kohle ist ein Leiter der Elektricität und der Wärme. Aber je dichter und minder porös die Abänderungen der schwarzen Kohle sind, um so besser leiten sie Elektricität und Wärme. Graphit und Coaks sind daher gute Leiter für beide, während eine sehr poröse Holzkohle die Elektricität und namentlich die Wärme minder gut und sogar schlecht leiten kann.

Das specifische Gewicht der schwarzen Modification der Kohle ist nach den verschiedenen Versuchen verschieden. Aber selbst die Dichtigkeit der dichtesten Abänderung derselben, des Graphits, ist bedeutend geringer als die der farblosen Modification; sie ist 2,3 bis 2,5, oft wird dieselbe noch niedriger angegeben. Die Dichtigkeit der porösen Abänderungen hat man bedeutend geringer gefunden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs es mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft ist, das specifische Gewicht einer porösen Holzkohle zu bestimmen.

Viele Abänderungen der schwarzen Kohle sind nicht rein, und mehrere derselben, namentlich die aus organischen Stoffen erhaltene poröse Kohle, enthalten oft noch Wasserstoff und Sauerstoff, manche auch noch Stickstoff, wenn sie aus stickstoffhaltigen organischen Körpern dargestellt worden sind. Die meisten Abänderungen der schwarzen Kohle enthalten auch noch geringe Beimengungen von feuerbeständigen unorganischen Substanzen, und hinterlassen dieselbe als Asche, wenn sie beim Zutritt der Luft verbrannt werden.

Beide Modificationen der Kohle verändern sich durch sehr hohe Temperaturen beim Ausschlufs der Luft nicht; sie gehen weder in den luftförmigen, noch selbst in den flüssigen Aggregatzustand über. Nach Despretz wird indessen durch die Hitze eines sehr starken elektrischen Stromes der Diamant in graphitartige Kohle übergeführt, und durch gleichzeitige Einwirkung eines starken elektrischen Stromes und eines Knallgasgebläses der Anthracit in dem Brennpunkt einer Linse geschmolzen. Beim Zutritt der Luft verändern sie sich bei gewöhnlicher

Temperatur nicht; nur wenn die schwarze Kohle in einem äufserst fein zertheilten Zustand ist, kann sie zu Selbstentzündungen Veranlassung geben. Bei erhöhter Temperatur aber oxydirt sich jede Modification der Kohle entweder zu Kohlenoxydgas, oder zu Kohlensäuregas, oder zu einem Gemenge beider Gasarten, je nach dem Zutritt des Sauerstoffs. Keine Modification zeigt, wenn sie vollkommen rein ist, beim vollständigen Oxydiren eine Flamme; nur die unreinen, Wasserstoff enthaltenden Arten der schwarzen Kohle können mit einer bläulichen Flamme verbrennen. Je dichter die Kohle ist, um so höher mufs zur Oxydirung derselben die Temperatur sein. Diamant und Graphit erfordern daher die höchsten Hitzgrade; ersterer hört in atmosphärischer Luft auf, sich zu oxydiren, wenn man mit der Erhitzung aufhört, und nur in Sauerstoffgas fährt er fort zu verbrennen.

Die meisten Abänderungen der Kohle werden durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt; es bildet sich endlich Kohlensäure. Der Diamant, und auch der Graphit werden durch Salpetersäure und selbst durch Königswasser nicht angegriffen. Durch Erhitzen mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Graphit purpurfarben unter Aufnahme von Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff, und durch lange anhaltendes und oft wiederholtes Erwärmen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali wird er endlich in Graphitsäure, eine hellgelbe Substanz, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, übergeführt (Brodie). Gepulverte Kohle, wie auch Graphit, wird durch Kochen mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali noch nicht wesentlich angegriffen; fügt man zur Lösung indessen Schwefelsäure, so oxydirt sich durch Kochen die Kohle zur Kohlensäure. Die Entwickelung von Kohlensäuregas findet aber nur statt, wenn die Lösung eine gewisse Concentration erlangt hat. Von verdünnter Schwefelsäure wird gepulverte Kohle nicht angegriffen, auch nicht durch Erhitzen. Kocht man aber concentrirte Schwefelsäure mit pulverförmiger Kohle, so wird sie oxydirt, und es entwickelt sich eine Mengung von Kohlensäuregas und von Schweflichtsäuregas. Durch Chlorgas werden sämmtliche Modificationen der Kohle nicht angegriffen, wenn sie in demselben stark erhitzt werden, ein Umstand, der für die Kohle, die sich mittelbar wohl mit Chlor in mehreren Verhältnissen verbinden kann, sehr charakteristisch ist, und wodurch sie sich sehr wesentlich von fast allen einfachen Körpern von festem Aggregatzustande unterscheidet. Durch Glühen mit kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden verwandelt sich die Kohle in Kohlenoxydgas. Wird Kohle mit salpetersauren Alkalien gemengt und erhitzt, so oxydirt sie sich und verpufft mit Heftigkeit.

Durch Kochen mit einer sehr concentrirten Lösung von Kalihydrat wird sehr fein zertheilte Holzkohle, und selbst auch sehr fein gepul-

verter Graphit aufgelöst, indessen nur durch langes Kochen, und auch dann nur in geringer Menge. Besonders ist letzterer sehr schwer darin löslich, aber durchaus nicht unlöslich, wie angegeben wird. Durch Schmelzen von Kalihydrat mit fein zertheilter Holzkohle und Graphit, werden beide in etwas gröfserer, aber immer nur in geringer Menge gelöst, doch Holzkohle mehr als Graphit.

Die Kohle verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff, und bildet das Kohlenoxyd und die Kohlensäure. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff sind nicht als Oxydationsstufen der Kohle, sondern als Oxyde zusammengesetzter Radicale zu betrachten.

Kohlenoxyd. CO.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas; es hat weder einen besonderen Geruch noch Geschmack. Es hat das specifische Gewicht 0,967, ist also etwas leichter als atmosphärische Luft, unterhält nicht die Flamme brennbarer Körper, verbrennt aber angezündet beim Zutritt der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Mengt man ein Volum Kohlenoxydgas mit einem halben Volum Sauerstoffgas, so kann die Verbindung beider Gasarten durch Platinschwamm bewerkstelligt werden, jedoch bildet sich dann nur eine geringe Menge von Kohlensäure. Geschieht indessen der Versuch über Kalihydratlösung oder Kalkwasser, welche die Kohlensäure, sobald sie sich gebildet hat, absorbiren können, so erfolgt die Verbindung leicht und vollständig.

Von Wasser wird das Kohlenoxydgas nicht absorbirt, oder doch nur in äufserst geringer Menge. Auch von anderen flüssigen Reagentien, sowohl von Säuren als von Auflösungen von Alkalien oder von Kalkwasser, wird das Kohlenoxydgas nicht aufgenommen. Die Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure (so wie Kupferoxydullösungen überhaupt) absorbirt das Kohlenoxydgas (S. 304). Das äufsere Aussehn der Lösung wird dadurch nicht verändert; das Kupferchlorür kann indessen mit dem Kohlenoxyd sogar eine krystallinische wasserhaltige Verbindung bilden (Berthelot).

Wenn man Kohlenoxydgas über Kalium leitet, welches im Flufs erhalten wird, so verbinden sich beide mit einander ohne Feuererscheinung; das Kalium wird anfangs auf seiner Oberfläche grün, es breitet sich aus, verliert vollständig seinen Metallglanz und verwandelt sich in eine schwarze Masse. Bringt man diese noch warm an die Luft, so entzündet sie sich mit einem Knall; mit Wasser übergossen, löst sie sich bis auf wenige schwarze Flocken auf, während sich Wasserstoffgas entwickelt, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ebenfalls bisweilen entzündet, und mit leuchtender Flamme brennt. (Liebig.) Die Auflösung der Verbindung ist rothgelb, aber beim Abdampfen verwandelt sich diese Farbe in eine gelbe. Sie schmeckt

stark alkalisch. Sie enthält, so lange sie roth ist, rhodizinsaures Kali; ist sie gelb geworden, so ist sie eine Auflösung von krokonsaurem und oxalsaurem Kali. — Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kalium vom Kohlenoxydgas nicht verändert.

Leitet man Kohlenoxydgas über solche Metalloxyde, welche den Sauerstoff nicht mit sehr starker Verwandtschaft gebunden enthalten, so werden diese, wenn sie während des Darüberleitens des Gases erhitzt werden, reducirt, und es bildet sich Kohlensäure. Von dieser Art sind die Oxyde des Kupfers, des Bleis, des Zinns; sie verwandeln sich in Metall, welches keine Kohle enthält. Das Eisenoxyd hingegen wird zwar ebenfalls zu Metall reducirt, nimmt aber eine bedeutende Menge Kohle auf, während sich Kohlensäure bildet; das gebildete Carburet schwillt zu einem voluminösen sammtschwarzen Pulver an (Stammer). Zinkoxyd wird nicht zu Metall reducirt. Manganoxyd und Manganoxyd-Oxydul verwandeln sich in Oxydul. Im Allgemeinen scheinen diejenigen Metalloxyde durch Kohlenoxydgas reducirt werden zu können, die auch unter ähnlichen Umständen sich durch Wasserstoffgas reduciren lassen. Chlormetalle indessen können durch Kohlenoxydgas nicht in Metalle verwandelt werden.

Schwefelsaures Kali, schwefelsaure Baryterde und schwefelsaure Kalkerde verwandeln sich durch Kohlenoxydgas bei erhöhter Temperatur in Schwefelmetalle, nicht aber schwefelsaures Natron, welches unstreitig erst durch eine höhere Temperatur reducirt wird. Auch schwefelsaure Magnesia erleidet keine Veränderung. Aus saurem schwefelsaurem Kali wird der Ueberschufs der Schwefelsäure als schweflichte Säure ausgetrieben, während zugleich Kohlensäure sich bildet. Schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd werden zu Metall reducirt, schwefelsaures Bleioxyd giebt Schwefelblei und metallisches Blei, schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich in metallisches Eisen und in Schwefeleisen, schwefelsaures Zinkoxyd in Oxyd, und schwefelsaures Manganoxydul in ein Oxysulphuret. Selensaure Baryterde giebt kohlensaure Baryterde und Selen; salpetersaures Kali verwandelt sich in kohlensaures Kali, welches freies Kali enthält, ebenso salpetersaure Baryterde in kohlensaure Baryterde, und in Baryterde. Arseniksaures Natron giebt metallisches Arsenik; ähnlich verhält sich antimonsaures Natron. Oxalsaures Kali verwandelt sich in kohlensaures Kali, während zugleich viel Kohle abgeschieden wird, und Kohlensäure entweicht. Chromsaures Kali giebt kohlensaures Kali und Chromoxyd-Kali; chromsaures Bleioxyd hingegen Chromoxyd und metallisches Blei. Phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Bleioxyd, so wie auch kohlensaures Kali werden nicht verändert.

Kohlenoxydgas verbindet sich mit Chlorgas beim Sonnenlicht zu einer farblosen Gasart (Phosgengas, Chlorkohlensäure), die durch

Wasser in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. — Von wasserhaltiger Salpetersäure wird das Kohlenoxydgas nicht oxydirt.

Kohlensäure. CO^2.

Die Kohlensäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das nicht brennbar ist, und auch das Verbrennen anderer Körper und die Respiration nicht unterhalten kann. Das Gas hat das specifische Gewicht 1,529. Durch einen sehr starken Druck kann das Kohlensäuregas zu einer farblosen sehr leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt werden. Durch die Verdampfung derselben kann eine so starke Kälte erzeugt werden, dafs der nicht verflüchtigte Theil fest wird, und eine dem Schnee ähnliche Masse bildet. — Die Kohlensäure wird durch erhöhte Temperatur nicht verändert. Leitet man sie aber über glühende Kohlen, so verwandelt sie sich durch Aufnahme von Kohle in Kohlenoxydgas. Leitet man getrocknetes Kohlensäuregas über schmelzendes Kalium, das man bis Glühen gebracht hat, so wird unter starker Feuererscheinung die Kohlensäure zu schwarzer Kohle reducirt, und es bildet sich ein Gemenge von Kohle und von kohlensaurem Kali.

Befeuchtetes blaues Lackmuspapier wird durch Kohlensäuregas geröthet; es verschwindet jedoch diese Röthung an der Luft beim Trocknen. Das Gas ist geruchlos; nur in gröfseren Mengen zeigt es einen schwach säuerlichen, angenehmen Geruch.

Die Kohlensäure ist in Wasser, doch nur in einem geringen Maafse, löslich. Letzteres löst bei gewöhnlicher Temperatur beinahe ein Volum auf. Die Auflösung hat einen schwach säuerlichen Geschmack, sie röthet Lackmuspapier wie die gasförmige Säure. Die Röthung verschwindet beim Trocknen des Papiers. Bringt man in eine gesättigte Auflösung feste Körper, welche nicht von der anhaftenden Luft vollständig befreit sind, oder schüttelt man die Auflösung beim Zutritt der Luft, so entweicht ein Theil der gasförmigen Säure mit Brausen. Wenn die Auflösung längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, so bleibt nur die dem Partialdruck der Kohlensäure der Luft entsprechende Menge aufgelöst. Schnell geschieht das Entweichen der Kohlensäure durch Kochen oder unter der Luftpumpe.

Schneller als von Wasser wird die gasförmige Kohlensäure von starken Basen bei Gegenwart von Wasser absorbirt. Frisch geschmolzenes Kalihydrat absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur die getrocknete Kohlensäure gar nicht und Natronhydrat unter denselben Umständen nur äufserst langsam.

Befeuchtet man das Kalihydrat aber mit Wasser, so absorbirt es die Kohlensäure mit Schnelligkeit, und man benutzt gerade das be-

feuchtete Kalihydrat bei Analysen von Gasarten vorzugsweise zu diesem Zwecke. Befeuchtetes Natronhydrat absorbirt die Kohlensäure auffallend langsamer als das befeuchtete Kalihydrat. Bei erhöhter Temperatur indessen werden sowohl Kali- als auch Natronhydrat leicht unter Abscheidung von Wasser in kohlensaure Salze verwandelt, doch ist es schwer, die ganze Menge des Hydrats zu zersetzen, weil das unter dem gebildeten Carbonate noch liegende Hydrat durch dieses gegen die Einwirkung der Kohlensäure geschützt wird.

Trockne alkalische Erden, Kalkerde und Baryterde absorbiren trocknes Kohlensäuregas nicht. So wie man aber etwas Wasser hinzutreten läst, so wird das Kohlensäuregas absorbirt.

Läfst man trockne Kalkerde mit der gewöhnlichen Luft sehr lange in Berührung, so zieht sie zugleich Wasser und Kohlensäure an, aber selbst nach Jahren ist die Kalkerde nicht vollständig mit Kohlensäure gesättigt; und es gehören Jahrhunderte dazu, wenn dies vollständig geschehen soll. Daher enthält der gewöhnliche Luftmörtel nach Jahren neben dem Carbonat der Kalkerde noch Hydrat der Kalkerde, und nur in den Bauten der alten Römer scheint die Kalkerde des Mörtels sich vollständig mit Kohlensäure gesättigt zu haben.

Bei erhöhter Temperatur, weit unter der Rothglühhitze, verbinden sich die trocknen alkalischen Erden langsam mit trocknem Kohlensäuregas.

Ein Gemenge von Natronhydrat und Kalkerdehydrat, der sogenannte Natronkalk, absorbirt, wenn es nicht zu stark erhitzt ist, die Kohlensäure aus einem Gasgemenge äufserst rasch und vollständig.

Die wässerigen Lösungen der Hydrate der Alkalien absorbiren die Kohlensäure, und zwar wie es scheint um so schneller, je concentrirter sie sind. Aus dem concentrirten Natronhydrat scheidet sich dabei kohlensaures Natron aus.

Auch die Lösungen der kohlensauren Alkalien nehmen Kohlensäure auf unter Bildung von sauren kohlensauren Salzen, und zwar um so schneller, je concentrirter sie sind. Die wasserfreien Salze indessen sind nicht im Stande, Kohlensäure zu absorbiren, da die Bicarbonate zu ihrer Existenz nothwendig ein Atom Wasser haben müssen.

Auch das neutrale borsaure Natron, das phosphorsaure Natron mit 3 Atomen Natron, das krystallisirte kieselsaure Natron, wie überhaupt viele Verbindungen starker Basen mit schwachen Säuren, absorbiren, sowohl im wasserhaltigen Zustand als auch in concentrirter Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure.

Die wasserfreien Salze absorbiren nicht getrocknete Kohlensäure, auch nicht beim Erhitzen, und die von einem wasserhaltigen Salze

absorbirte Kohlensäure wird nach dem Trocknen beim Erhitzen bis zum Rothglühen meistens wieder ausgetrieben.

Von den Salzen der Kohlensäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, in Wasser auflöslich; die sauren kohlensauren Alkalien sind indessen schwerer löslich als die kohlensauren Alkalien. Die Auflösungen der kohlensauren Alkalien bläuen das geröthete Lackmuspapier stark, die der sauren kohlensauren Alkalien bei weitem schwächer. In starkem Alkohol sind die kohlensauren und die sauren kohlensauren Alkalien nicht löslich. Das kohlensaure Kali entzieht dem wässerigen Alkohol Wasser und bildet eine gesättigte wässerige Auflösung, über welcher der entwässerte Alkohol schwimmt.

Die Lösungen der kohlensauren Alkalien werden durch Kochen, und selbst durch Eindampfen bis zur Trocknifs nicht verändert. Sie verlieren jedoch durch längeres Kochen eine aufserordentlich geringe Menge von Kohlensäure und enthalten dann eine entsprechende Spur von Alkalihydrat. Dies ist in einem etwas gröfseren Maafse der Fall bei einer Lösung von kohlensaurem Natron, als bei Lösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Lithion.

Die Lösungen der sauren kohlensauren Alkalien verlieren aber schon bei der gewöhnlichen Temperatur Kohlensäure, wenn sie lange dem Einflufs der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden. Auf dieselbe Weise wie die atmosphärische Luft treibt jede andere indifferente Gasart, wenn sie durch die Lösung geleitet wird, Kohlensäure aus.

Beim Kochen entweicht das zweite Atom der Kohlensäure aus den Lösungen der Bicarbonate der Alkalien unter starkem Brausen, und man kann durch längeres Kochen, aber unter Erneuerung des verdampften Wassers die Lösungen der Bicarbonate der Alkalien endlich in Carbonate verwandeln.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit den alkalischen Erden sind im neutralen Zustande in Wasser fast nicht auflöslich. Es entstehen daher Fällungen, wenn Kohlensäuregas durch Kalk-, Strontian- oder Barytwasser geleitet wird. Uebersättigt man die Auflösungen mit Kohlensäure, so lösen sich die gefällten kohlensauren Salze in dem mit Kohlensäure gesättigten Wasser langsam in geringem Maafse auf, und man kann endlich eine klare Auflösung erhalten, wenn man das Strontian- und Barytwasser ungefähr so weit verdünnt, als dies gesättigtes Kalkwasser schon von selbst ist. Aus diesen Auflösungen wird durch Kochen so wie durch Ammoniak, besonders beim Erhitzen, das aufgelöste kohlensaure Salz gefällt.

Durch Fällung von Auflösungen von Kalkerde-, Strontianerde- oder Baryterdesalzen vermittelst kohlensaurer Alkalien werden neutrale kohlensaure Salze gefällt. Dieselben sind in reinem Wasser

nicht ganz unlöslich, noch weniger löslich in einer Flüssigkeit, die Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält, werden aber durch eine Lösung von Chlorammonium langsam bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, schnell durch Erhitzen. Wendet man zur Fällung saure kohlensaure Alkalien an, so entweicht bei concentrirten Lösungen die Hälfte der Kohlensäure unter Brausen, bei verdünnten Lösungen entsteht ein Niederschlag erst nach längerer Zeit oder beim Kochen. — Die durch Fällung dargestellten, wie auch die in der Natur vorkommenden kohlensauren alkalischen Erden verlieren durch Kochen mit Wasser keine Kohlensäure.

Wird aus einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaure Kalkerde gefällt, so zeigt diese bei der Besichtigung durch das Mikroskop die rhomboedrische Structur des Kalkspaths, wird aber die kohlensaure Kalkerde aus heifser Lösung gefällt, so hat sie die prismatische Form des Arragonits. Letzterer Niederschlag wird etwas weniger leicht durch Reagentien zersetzt, als ersterer.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit den Erden und den Metalloxyden sind in Wasser nicht löslich. Deshalb werden in allen Auflösungen der Salze derselben Niederschläge hervorgebracht durch kohlensaure Alkalien, und diese gehören daher mit zu den unentbehrlichsten Reagentien. Es ist auch im Vorhergehenden das Verhalten der kohlensauren und sauren kohlensauren Alkalien gegen die Auflösungen aller Basen ausführlich erörtert worden. Weil die Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, so wird bei diesen Fällungen vermittelst der Lösungen der einfach-kohlensauren Alkalien nur in wenigen Fällen das gefällte kohlensaure Salz als ein neutrales, der Zusammensetzung des fällenden kohlensauren Alkali's entsprechendes, niedergeschlagen. Das Wasser tritt hierbei als Säure auf, und treibt bei der Fällung einen Theil der Kohlensäure aus, so dafs das gefällte Salz aus einem Carbonate und einem Hydrate besteht. Nur wenige neutrale Salze der Erden und der Metalloxyde werden durch neutrale kohlensaure Alkalien als unlösliche neutrale kohlensaure Salze gefällt. Es sind dies nur die Salze, welche sehr starke Basen enthalten, wie die Salze der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde, des Silberoxyds und selbst des Quecksilberoxyduls, welches letztere freilich sich bald nach seiner Erzeugung zersetzt (S. 318). Diese gefällten neutralen kohlensauren Salze werden auch durch fernere Behandlung mit selbst heifsem Wasser in ihrer Zusammensetzung nicht verändert. Aber alle Oxyde, welche schwächer-basische Eigenschaften als die genannten haben, enthalten nach der Fällung weniger Kohlensäure, als der neutralen Verbindung entspricht. In den meisten Fällen wird bei diesen Fällungen um so mehr Kohlensäure ausgetrieben, je schwächer die Base ist, je verdünnter die angewandten Lösungen sind,

und je höher die Temperatur derselben ist. Auch ein Ueberschufs der kohlensauren Alkalien entzieht den Niederschlägen Kohlensäure. Andererseits werden in manchen Fällen durch kohlensaure Alkalien, besonders wenn sie nicht im Ueberschufs angewendet werden, und wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, basische Salze der in der Lösung enthaltenen Säure gefällt. — Die in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Oxyde mit Kohlensäure, wie der Magnesit, Spatheisenstein, Malachit, verlieren ebenfalls Kohlensäure, wenn sie fein gepulvert mit Wasser gekocht werden.

Die Niederschläge der kohlensauren Basen sind bisweilen in einem Ueberschufs der Kohlensäure auflöslich, und deshalb wird in den Auflösungen von mehreren der Metalloxydsalze durch saure kohlensaure Alkalien kein Niederschlag erzeugt, während das kohlensaure Alkali die ganze Menge der Base als Carbonat und Hydrat abzuscheiden im Stande ist. Dies ist z. B. bei den Auflösungen der Salze der Magnesia der Fall (S. 203). Andere aber gebrauchen entweder eine sehr grofse Menge von freier Kohlensäure, um aufgelöst zu werden, oder werden gar nicht davon angegriffen.

Alle kohlensauren Salze, die auflöslichen sowohl als die unauflöslichen, werden durch fast alle Säuren, die in Wasser auflöslich sind, zersetzt, wobei die Kohlensäure gasförmig unter Brausen entweicht. Diese Eigenschaft der kohlensauren Salze ist das leichteste und am meisten charakteristische Erkennungszeichen der Kohlensäure in ihren festen Verbindungen. Wenn ein durch Säuren unter Brausen entwickeltes Gas geruchlos ist, so kann es nur Kohlensäuregas sein, da andere Gase, welche durch Säuren aus festen Verbindungen ausgetrieben werden, entweder stark sauer riechen, wie Chlorwasserstoffgas, oder einen charakteristischen unangenehmen Geruch verbreiten, wie Schwefelwasserstoffgas. Wird das Kohlensäuregas aus seinen Verbindungen durch nicht zu verdünnte Schwefelsäure ausgetrieben, und bringt man einen Glasstab, der mit Ammoniak befeuchtet ist, in die Atmosphäre des Gases, so bemerkt man keine weifsen Nebel. Es unterscheidet sich auch hierdurch die Kohlensäure von anderen gasförmigen Säuren, die ebenfalls durch Schwefelsäure unter Brausen ausgetrieben werden können, aber in einer Atmosphäre von Ammoniak weifse Nebel bilden, wie Chlorwasserstoffsäure, schweflichte Säure, Salpetersäure, Essigsäure. Hält man aber einen an einer dünnen Glasröhre hängenden Tropfen Barytwasser dicht über die Flüssigkeit, so wird derselbe trübe.

Um in einer gepulverten Substanz die Gegenwart äufserst geringer Mengen von Kohlensäure dadurch zu entdecken, dafs die Substanz beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure Gasbläschen entwickelt, ist es nöthig, vorher die Luft

aus dem Pulver zu entfernen. Dies kann durch vorheriges Kochen mit etwas Wasser, oder, wenn das etwa vorhandene Carbonat unlöslich ist und durch Kochen mit Wasser zersetzt werden könnte, dadurch geschehen, dafs man das Pulver mit etwas Aether übergiefst, bis es vollständig befeuchtet ist, ein wenig mehr Alkohol hinzufügt und dann nach dem Umrühren mit kaltem ausgekochten Wasser sich absetzen läfst.

Es ist hier zu bemerken, dafs manche in der Natur vorkommenden neutralen kohlensauren Salze mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übergossen, unter gewissen Umständen keine Kohlensäure entwickeln. Es ist dies der Fall, wenn die Säuren, mit denen man sie behandelt, concentrirt sind, und man sie in Stücken, und nicht gepulvert anwendet. Natürliche kohlensaure Baryterde (Witherit) bleibt ganz unverändert, wenn man sie in Stücken in nicht zu verdünnte Säuren legt, so bald man aber Wasser hinzufügt, fängt das Brausen sogleich an. Künstlich dargestellte kohlensaure Baryterde, so wie auch gepulverter Witherit brausen mit Säuren. Das Brausen hört aber nach einiger Zeit auf, und eine völlige Auflösung findet erst beim Zusetzen von Wasser statt. Natürliche kohlensaure Strontianerde (Strontianit) braust nicht mit Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Salpetersäure auf, aber mit gewöhnlicher Salpetersäure, und mit jener Säure beim Zusetzen von Wasser. Natürliche kohlensaure Kalkerde (Kalkspath, Marmor) braust aber auch mit den genannten concentrirten Säuren und löst sich in ihnen vollständig und leicht auf. Dahingegen brausen Magnesit, Spatheisenstein und Zinkspath in Stücken wenig oder gar nicht mit concentrirten Säuren, wohl aber in Pulver oder beim Zusatz von Wasser; und selbst Dolomit wird in Stücken nur sehr wenig und äufserst langsam von den concentrirten Säuren angegriffen. Auch die künstlich dargestellten wasserfreien neutralen Verbindungen von Magnesia, Eisenoxydul und Zinkoxyd verhalten sich wie die in der Natur vorkommenden.

Da bei der Auflösung der kohlensauren Salze in Säuren die Kohlensäure unter Brausen aus der Flüssigkeit entweicht, so verhalten sich diese Salze in ihren Auflösungen auf eine ganz andere Weise, als andere in Wasser unlösliche Salze, wenn sie in Säuren aufgelöst worden sind. Diese werden gewöhnlich aus ihren sauren Auflösungen durch Ammoniak, welches nur die freie Säure, die die Auflösung bewirkt hat, sättigt, unverändert niedergeschlagen; bei den Auflösungen der kohlensauren Salze kann dies aber nicht der Fall sein.

Sehr schwache Säuren, auch wenn sie in Wasser auflöslich sind, die aber schwächer-saure Eigenschaften haben, als die Kohlensäure, bewirken selbst bei erhöhter Temperatur kein Brausen mit kohlensauren Salzen, wie die Cyanwasserstoffsäure, oder nur unter gewissen

Umständen, wie z. B. die Borsäure (S. 774). Schwache unlösliche Säure, wie z. B. Kieselsäure, bewirken ebenfalls kein Brausen; aber auch manche stärkere unlösliche Säuren können, namentlich wenn sie geglüht worden sind, kein bemerkbares Brausen bewirken, wie z. B. die Wolframsäure (S. 508).

Die unlöslichen schwachen Säuren indessen, wenn sie von einer gewissen Feuerbeständigkeit sind, können bei erhöhter Temperatur die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien austreiben. Schmelzt man z. B. Kieselsäure mit kohlensaurem Alkali, so entweicht die Kohlensäure unter Brausen.

Auf ähnliche Weise wie Kieselsäure wirken andere unlösliche schwache Säuren, wie Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, die Säuren des Antimons, Zinnoxyd und selbst schwache Basen, welche unter gewissen Umständen als Säuren auftreten können, wie Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und sogar Beryllerde. Es dürfen daher kohlensaure Alkalien nicht in hessischen Tiegeln oder in Gefäſsen von Porcellan und Glas geschmolzen und selbst nicht stark erhitzt werden, weil sich die Alkalien unter Freiwerdung von Kohlensäure mit der Thonerde und der Kieselsäure der Gefäſse verbinden.

Durch Glühen verlieren die kohlensauren Salze bis auf die, welche eine sehr starke Base enthalten, vollständig die Kohlensäure. Die neutralen Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien verlieren auch durch das stärkste Glühen die Kohlensäure nicht und verflüchtigen sich dabei unzersetzt. Wenn aber das Erhitzen nicht in einer vollkommen trocknen Atmosphäre geschieht, so können durch starkes und lange anhaltendes Rothglühen aus dem kohlensauren Kali, mehr noch aus dem kohlensauren Natron geringe Spuren von Kohlensäure unter Bildung von Alkalihydrat ausgetrieben werden. Das kohlensaure Lithion verliert durch die gleiche Behandlung schon eine sehr merkliche Menge Kohlensäure. Der Platintiegel, in welchem das Schmelzen von kohlensaurem Natron, und besonders von kohlensaurem Lithion geschieht, kann daher gelbbräunlich anlaufen, weil durch das erzeugte Alkalihydrat etwas Platin oxydirt wird. — Von den alkalischen Erden verliert die kohlensaure Kalkerde die Säure schon beim starken Rothglühen, die kohlensaure Strontianerde bei anfangendem Weiſsglühen und die kohlensaure Baryterde erst beim hellen Weiſsglühen. Beim Glühen in feuchter Luft und besonders beim Glühen in Wassergas wird aber die Kohlensäure aus der kohlensauren Baryterde und Strontianerde schon beim Rothglühen und aus der kohlensauren Kalkerde beim dunkeln Rothglühen ausgetrieben.

Die sauren kohlensauren Alkalien verlieren schon bei niedrigerer Temperatur die Hälfte der Kohlensäure und den ganzen Wassergehalt. Längere Zeit einer Hitze von 160° ausgesetzt, ist dies beim sauren

kohlensauren Kali der Fall; das saure kohlensaure Natron kann schon bei einer Temperatur von nur 100° in einfach kohlensaures Natron verwandelt werden.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit den nicht zu starken Basen verlieren die Kohlensäure durch Erhitzen bei einer Temperatur, die gewöhnlich die des dunklen Rothglühens noch nicht erreicht, und zwar leichter, wenn sie zugleich Wasser enthalten, als wenn sie wasserfrei sind. — Die künstlich dargestellte krystallinische neutrale kohlensaure Magnesia mit Krystallwasser verliert das Wasser und die Kohlensäure, wenn sie längere Zeit einer Temperatur von 300° ausgesetzt wird; Magnesit wird bei dieser Temperatur noch nicht verändert. — Das künstlich dargestellte kohlensaure Kupferoxydhydrat verliert bei 200° seine Kohlensäure völlig, seinen Wassergehalt nur gröſstentheils; der Malachit von wesentlich derselben Zusammensetzung erleidet erst bei 300° dieselbe Zersetzung. — Das kohlensaure Zinkoxydhydrat verliert bei 200° seinen ganzen Gehalt an Kohlensäure und Wasser; das neutrale wasserhaltige kohlensaure Zinkoxyd hingegen, so wie das in der Natur vorkommende wasserfreie neutrale kohlensaure Zinkoxyd fängt erst bei 300° an, die Kohlensäure zu verlieren. — Das kohlensaure Cadmiumoxyd zeichnet sich, obgleich das Oxyd nicht von stark-basischer Beschaffenheit ist, durch seine groſse Verwandtschaft zur Kohlensäure auffallend aus. Es kann schwach geglüht werden ohne einen bemerkenswerthen Gewichtsverlust zu erleiden, und selbst nach stärkerem Glühen kann es oft eine kleine Menge von Kohlensäure zurückbehalten. Das geglühte Oxyd zieht leicht Kohlensäure aus der Luft an. — Das kohlensaure Silberoxyd verliert bei erhöhter Temperatur die Kohlensäure früher als den Sauerstoff; bei 200° verwandelt es sich in Silberoxyd, und bei 250° erst fängt dieses an in metallisches Silber überzugehen.

Mehrere kohlensaure Salze nehmen, wenn sie bei erhöhter Temperatur Kohlensäure verlieren, dabei Sauerstoff auf und verwandeln sich zum Theil in Superoxyde. Dies ist namentlich der Fall bei dem kohlensauren Manganoxydulhydrat, Kobaltoxydhydrat und Nickeloxydhydrat, und zwar bei einer Temperatur zwischen 200° und 300°.

Wenn kohlensaures Kali und kohlensaures Natron sehr kleine Mengen von Alkalihydrat enthalten, so kann man dieselben am besten durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entdecken. Man bringt in die Lösung des kohlensauren Alkali's nur einen oder einige Tropfen der Silberoxydlösung; es entsteht dadurch ein bräunlicher Niederschlag durch die Gegenwart sehr geringer Mengen von Alkalihydrat im Carbonat. Die nicht zu concentrirten Lösungen der reinen kohlensauren Alkalien geben unter denselben Umständen einen fast weiſsen Niederschlag.

Wenn die kohlensauren Salze, welche bei hoher Temperatur ihre Kohlensäure nicht, oder nur sehr schwer und nur zum Theil verlieren, mit Kohlenpulver gemengt geglüht werden, so wird die Kohlensäure in ihnen in Kohlenoxydgas verwandelt, das gasförmig entweicht.

Wird über erhitzte kohlensaure Alkalien Phosphordampf geleitet, so wird die Kohlensäure zu schwarzer Kohle reducirt, und es bildet sich phosphorsaures Alkali.

Die kohlensauren Salze können also von anderen Salzen dadurch sehr gut unterschieden werden, dafs, sie mögen auflöslich oder unauflöslich in Wasser sein, sie bei der Behandlung mit in Wasser aufgelösten Säuren unter Brausen das geruchlose Gas von Kohlensäure entwickeln.

LXII. Stickstoff (Azot). N.

Der Stickstoff bildet im reinen Zustande ein farbloses und geruchloses Gas vom specifischen Gewicht 0,971, das bis jetzt noch nicht in den flüssigen und den festen Aggregatzustand gebracht werden konnte. Es kann die Verbrennung verbrennlicher Körper nicht unterhalten; brennende Körper, wenn sie in Stickstoffgas gebracht werden, erlöschen.

Der Stickstoff verbindet sich auch bei hohen Temperaturen nicht direkt mit anderen Substanzen, mit Ausnahme des Bors und Titans. Das Stickstoffgas ist daher sehr schwer zu erkennen, schwieriger als irgend eine andere Gasart; fast nur durch ein negatives Verhalten gegen Reagentien kann man auf die Gegenwart desselben schliefsen. Es kann weder in der atmosphärischen Luft noch in Sauerstoffgas angezündet werden, wodurch es sich vom Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas unterscheidet. Von Wasser und von Alkohol wird es nur in sehr geringer Menge absorbirt. Es verändert nicht das Kalkwasser, wenn es mit demselben geschüttelt wird. Eben so wenig wird es von den Auflösungen anderer starker Basen absorbirt. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Stickstoffgas nicht verändert. Das Stickstoffgas zersetzt auch bei erhöhter Temperatur nicht das Kupferoxyd, und bildet beim dunklen Rothglühen kein Ammoniak, wenn es über Natron-Kalk geleitet wird.

Die einzige positive Art und Weise, die Gegenwart des Stickstoffgases zu erkennen, ist die, dafs man es mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas mengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet. Es bilden sich dann geringe Spuren von Salpetersäure, deren Gegenwart man leicht erkennen kann. Man macht den Versuch so, dafs man Stickstoff mit Wasserstoff oder Sauerstoff mengt.

zu dem Gemenge nach und nach kleine Mengen, im ersten Fall von Sauerstoff, im zweiten von Wasserstoff, setzt, und jedesmal das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet. Die Verpuffung geschieht über Quecksilber in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von starkem Glase, neben deren geschmolzenem Ende zwei Platindrähte luftdicht durch das Glas gehen, und innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder einigen Linien gegenüberstehen, durch einen elektrischen Funken, welcher durch die Drähte geleitet wird. Nach den Versuchen spült man den Wasserdampf, der sich an die Wände der Röhre angesetzt hat, mit möglichst wenigem Wasser oder besser mit concentrirter Schwefelsäure ab, und findet in der Auflösung die Gegenwart der Salpetersäure auf die weiter unten anzuführende Weise vermittelst einer Eisenoxydullösung.

In der atmosphärischen Luft kann man die Gegenwart des Stickstoffs dadurch leicht finden, dafs man über eine Flamme von Wasserstoffgas einen Glascylinder hält, der an einem Ende geschlossen ist. Der sich bildende Wasserdampf, der sich als Thau an die Wände des Cylinders ansetzt, enthält sehr kleine Mengen von Salpetersäure.

Stickstoff macht einen wesentlichen Bestandtheil vieler, namentlich vieler organischen Körper aus. Wie man in diesen die gänzliche Abwesenheit des Stickstoffs und die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen finden kann, wird weiter unten (beim Cyan) angegeben werden.

Mit Wasserstoff verbunden bildet Stickstoff das Ammoniak, eine farblose Gasart, welche durch Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Ammoniakgas hat das specifische Gewicht 0,588, bläut stark das geröthete Lackmuspapier, auch wenn dasselbe gut getrocknet ist, und hat auch in den kleinsten Mengen den bekannten starken, eigenthümlichen, stechenden Geruch, den auch die Auflösung desselben in Wasser besitzt. Es bildet dichte weifse Nebel mit Chlorwasserstoffgas und anderen gasförmigen und flüchtigen Säuren. Die Flamme eines brennenden Körpers erlischt in demselben, nimmt aber vor dem Erlöschen auf einen Augenblick eine gelbliche Farbe an. Es wird durch den elektrischen Funken und durch starke Hitze zum Theil in Stickstoff- und in Wasserstoffgas zerlegt.

Das trockne Ammoniakgas wird von vielen wasserfreien Salzen und Chlormetallen, oft mit grofser Begierde, absorbirt, und bildet mit ihnen Verbindungen, aus denen meistentheils durch eine gelinde Erwärmung, oft auch schon durch den blofsen Zutritt der Luft, das Ammoniak wieder ausgetrieben wird. Man kann daher das Ammoniakgas nicht, wie andere Gasarten, durch geschmolzenes Chlorcalcium,

mit welchem es sich verbindet, trocknen, sondern nur durch Kalihydrat oder durch reine Kalkerde.

Das Ammoniakgas wird in sehr grofser Menge von Wasser, auch von Alkohol aufgelöst. Die wässerige Auflösung, welche sich wie die Auflösung eines starken Alkali's verhält, riecht wie das Ammoniak. Ihr Verhalten gegen Reagentien ist nicht nur Seite 190 ausführlich erörtert worden, sondern da es selbst ein unentbehrliches Reagens ist, so ist auch das Verhalten aller Basen und der meisten Säuren gegen dasselbe umständlich im Vorhergehenden beschrieben.

Erwärmt man eine Flüssigkeit, die auch nur sehr geringe Mengen von freiem Ammoniak enthält, in einem Kolben, und bringt einen mit Hämatoxylinlösung getränkten Streifen Filtrirpapier in den leeren Raum des Kolbens, so wird das gelbgefärbte Papier nach kurzer Zeit roth, auch wenn das Ammoniak in so geringer Menge vorhanden ist, dafs rothes Lackmuspapier unter denselben Umständen nicht mehr sehr deutlich gebläut wird. Die Nachweisung sehr geringer Mengen von freiem Ammoniak oder von Ammoniaksalzen in Wasser läfst sich sehr gut auf die Weise ausführen, dafs man 100 C. C. des zu untersuchenden Wassers mit 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 30) und eben so viel Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali (1 : 50) vermischt. In ammoniakhaltigem Wasser entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit eine weifse Trübung, während reines Wasser klar bleibt (Schöyen).

Von den drei Aequivalenten Wasserstoff, welche im Ammoniak mit einem Aequivalent Stickstoff verbunden sind, kann ein, zwei oder alle drei Aequivalente durch Aequivalente von mehreren Kohlenwasserstoffen ersetzt werden, wodurch eine grofse Menge flüchtiger Basen erzeugt wird, die dem Ammoniak an Stärke der basischen Eigenschaften nicht nachstehen, und dasselbe oft darin übertreffen.

Stickstoffoxydul. NO.

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch starken Druck zu einer dünnflüssigen Flüssigkeit, und durch Verdunstung derselben zu einer farblosen krystallinischen Masse gebracht werden kann. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst, und ertheilt demselben einen schwach süfslichen Geschmack. Von Alkohol wird es in etwas gröfserer Menge aufgenommen.

Bei Berührung mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft verändert es sich nicht, und giebt bei Berührung mit derselben keine gelbrothen Dämpfe. Es verändert Lackmuspapier und andere Reagenspapiere nicht. Von Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Eisenoxydulsalzen wird es nicht absorbirt.

Das Gas ist nicht brennbar; aber ein Licht oder ein angezündeter Holzspahn brennt in dem Gase lebhafter als in der Luft, und eben so lebhaft wie in Sauerstoffgas; ein glimmender Spahn entzündet sich darin. Schwefel, der an der atmosphärischen Luft zum Brennen mit schwacher Flamme gebracht worden ist, erlöscht im Stickstoffoxydulgase; brennt er aber mit lebhafter Flamme, so fährt er fort zu brennen, aber die Flamme wird gelblichroth. Phosphor, den man brennend in Stickstoffoxydulgas bringt, fährt fort mit sehr lebhafter Flamme wie im Sauerstoffgase zu brennen; er kann aber nicht im Stickstoff oxydulgase angezündet werden, wenn man ihn darin mit heifsen Körpern berührt.

Wird das Gas mit Wasserstoffgas gemengt, so verbrennt das Gemenge angezündet mit starkem Knall. — Ueber stark glühendes metallisches Kupfer geleitet, oxydirt es dasselbe, und reines Stickstoffgas entweicht. Ueber dunkelroth glühenden Natron-Kalk geleitet, bildet das Stickstoffoxydul kein Ammoniak (Berthelot).

Stickstoffoxyd. NO^2.

Dieses Oxyd, welches bei der Auflösung der meisten Metalle in mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht, ist ein farbloses Gas von specifischem Gewicht 1,039, das bis jetzt noch nicht verdichtet worden ist. Beim völligen Ausschlufs der Luft verändert es Lackmustinctur und die Reagenspapiere nicht. Ganz luftfreies Wasser löst höchst wenig von dem Gase auf, lufthaltiges mehr.

Bei Berührung mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas bildet das Stickstoffoxydgas sogleich braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Dies ist die ausgezeichnetste Eigenschaft desselben, durch welche es auch leicht von allen anderen, namentlich von allen anderen farblosen Gasarten unterschieden werden kann.

Wird Stickstoffoxydgas über sehr stark glühendes metallisches Kupfer geleitet, so oxydirt es dasselbe und es wird reines Stickstoffgas gebildet.

Das Stickstoffoxydgas wird von concentrirter Salpetersäure absorbirt, und diese nach der verschiedenen Menge desselben grün und endlich braunroth gefärbt. Sehr verdünnte Salpetersäure absorbirt indessen das Stickstoffoxydgas nicht. Auch mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet es sich, und von concentrirter englischer Schwefelsäure wird es in sehr grofser Menge absorbirt.

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds wird nicht durch Stickstoffoxydgas verändert; eben so wenig die anderer Metalloxydsalze. Nur die Auflösungen der Eisenoxydulsalze machen eine höchst bemerkenswerthe Ausnahme. Sie nehmen Stickstoffoxydgas in sehr grofser Menge auf, und färben sich dadurch dunkelschwarz.

Zuerst ist die Färbung braun, durch mehr absorbirtes Stickstoffoxydgas wird aber die Auflösung so dunkel gefärbt, dafs sie ganz undurchsichtig erscheint, ohne jedoch einen Niederschlag abzusetzen. Wird die schwarze Lösung mit vielem Wasser verdünnt, so erscheint sie schwarzbräunlich mit einem Stich ins Grünliche, nie aber braunroth oder purpurfarben. Diese Färbung erhält die Lösung erst, wenn man sie mit einer grofsen Menge von concentrirter Schwefelsäure vermischt.

In der dunkel gefärbten Auflösung des Stickstoffoxyds in Eisenoxydullösungen bringt eine Auflösung von Kalihydrat und Ammoniak einen dicken voluminösen Niederschlag von ganz schwarzer Farbe hervor, der Eisenoxydul und Stickstoffoxyd enthält; er oxydirt sich indessen sehr bald zu Eisenoxydhydrat, und wird rothbraun. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in der Auflösung, in geringer Menge hinzugefügt, einen grünen, in gröfserer Menge einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch die dunkelschwarze Auflösung eine Reduction des Silbers, wie durch reine Eisenoxydulsalze, aber zweifach-oxalsaures Kali erzeugt in derselben keinen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul.

Die Auflösungen aller Eisenoxydulsalze absorbiren das Stickstoffoxydgas auf gleiche Weise, und werden alle gleich dunkelschwarz gefärbt. Dasselbe ist auch der Fall bei den Haloïdsalzen des Eisens, die dem Eisenoxydul analog zusammengesetzt sind, wie bei dem Eisenchlorür. Nur die Auflösung des Kaliumeisencyanürs macht hiervon eine Ausnahme; sie wird nicht gefärbt, wie lange man auch das Stickstoffoxydgas durch dieselbe hindurch leitet.

Das Stickstoffoxydgas ist nicht brennbar; wenn es aber mit brennbaren Gasarten gemengt ist, so verbrennen diese mit lebhafterer Flamme, wenn sie angezündet werden. Angezündeter Phosphor brennt in dem Stickstoffgase mit so lebhafter Flamme, wie im Sauerstoffgase; aber angezündeter Schwefel erlischt darin.

Das Stickstoffoxydgas kann also sehr leicht durch seine ausgezeichnete Eigenschaft, in Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas braunrothe Dämpfe zu erzeugen, erkannt werden. Diese Eigenschaft ist für dasselbe charakteristischer, als die, die Auflösungen der Eisenoxydulsalze dunkelschwarz zu färben, da auch die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs ein ähnliches Verhalten zeigen können.

Salpetrichte Säure. NO^3.

Im reinen Zustande ist die salpetrichte Säure schwer darzustellen; sie ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein dunkelgelbrothes Gas, und kann nur durch starke Kälte zu einer dunkelgrünen oder

indigoblauen Flüssigkeit condensirt werden. Sie löst sich bei niedriger Temperatur (unter 0°) unzersetzt in wenigem Wasser auf; aber bei einer Temperatur über dem Frostpunkt wird sie gröfstentheils zersetzt; es entwickelt sich mit Brausen Stickstoffoxydgas, das bei Berührung mit der Luft braunrothe Dämpfe bildet, und es bleibt Salpetersäure zurück, welche aber noch kleine Mengen von salpetrichter Säure zurückbehält, die erst nach längerer Zeit in der Flüssigkeit zersetzt werden.

Die Dämpfe der salpetrichten Säure, wenn sie über sehr stark glühendes metallisches Kupfer geleitet werden, oxydiren dasselbe, während sich reines Stickstoffgas bildet.

Die salpetrichte Säure kann eben so wenig mit Basen, namentlich wenn diese in vielem Wasser aufgelöst sind, zu salpetrichtsauren Salzen verbunden werden, als mit Wasser. Nur sehr concentrirte Auflösungen der Hydrate der Alkalien scheinen sich, wenigstens gröfstentheils, mit der salpetrichten Säure unzersetzt zu verbinden, aber dennoch enthält die Verbindung neben der salpetrichten Säure auch Salpetersäure.

Von den salpetrichtsauren Salzen sind nicht nur die alkalischen auflöslich, sondern auch die meisten der Metalloxyde. Die Salze von Kali und Natron zerfliefsen an der Luft, letzteres jedoch langsamer als das erstere. Auch die Salze von Strontianerde, Kalkerde und Magnesia ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, dahingegen ist das Baryterdesalz luftbeständig. Einige, wie das Natronsalz, sind in Weingeist löslich, dahingegen andere in Alkohol unlöslich, wenigstens wenn derselbe wasserfrei ist, wie die Salze von Kali, Kalkerde und Magnesia. Die trocknen Salze der salpetrichten Säure mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind zwar farblos, aber ihre wässerige Lösung ist gelblich.

Die salpetrichtsauren Salze entwickeln mit wässerigen Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, Stickstoffoxydgas; es bildet sich daher Salpetersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure hingegen übergossen geben sie dunkel braunrothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Selbst wenn concentrirte Lösungen von salpetrichtsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure versetzt werden, so entwickeln sich Dämpfe von salpetrichter Säure. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie nicht Chlor, und es erfolgt, wenn nicht Salpetersäure zugleich zugegen ist, durch das Gemenge die Auflösung des ächten Blattgoldes nicht, wenigstens nicht leicht, und nur in geringer Menge. Mit Essigsäure behandelt, werden aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur keine gelbrothen Dämpfe ausgetrieben; dies geschieht erst beim Erwärmen, und auch dann nur in einem geringen Maafse.

Die Lösungen der salpetrichtsauren Salze, eben so saure Auflösungen, welche salpetrichte Säure enthalten, zersetzen das Schwefelwasserstoffwasser.

Die Auflösung der salpetrichtsauren Salze, namentlich die des Kali- oder Natronsalzes, verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Die Auflösung von übermangansaurem Kali wird von ihnen nicht verändert, oder erst nach längerer Zeit; so wie man aber Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, findet sogleich eine Entfärbung statt. Jede Salpetersäure, welche auch nur eine höchst kleine Menge von salpetrichter Säure enthält, veranlafst sogleich die Entfärbung des rothen übermangansauren Kali's.

Eine Lösung von Jodkalium wird von der Lösung des salpetrichtsauren Alkalis noch nicht zersetzt. So wie indessen eine verdünnte Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder selbst Essigsäure hinzugefügt wird, so erfolgt sogleich auch in der verdünntesten Lösung eine Ausscheidung von Jod, und hinzugefügter Stärkekleister wird blau. Die geringsten Mengen von salpetrichtsauren Salzen, wie z. B. das salpetrichtsaure Ammoniak im Regenwasser, so wie ihre Einmengung in salpetersauren Salzen können auf diese Weise entdeckt werden. Bei Gegenwart mancher anderer Substanzen, welche ebenfalls die salpetrichte Säure zersetzen, wie z. B. von Harnstoff tritt diese Reaction indessen nicht ein.

Fügt man zu einer Lösung eines salpetrichtsauren Alkali's eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure und darauf noch verdünnte Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt, wenn die Menge der salpetrichten Säure nicht zu gering ist. Die Entfärbung findet früher statt, als die durch Salpetersäure unter gleichen Verhältnissen (siehe weiter unten).

Die gelbe Farbe einer Auflösung des neutralen chromsauren Kali's wird durch die Auflösungen der salpetrichtsauren Alkalien nicht verändert. Setzt man indessen zu der Flüssigkeit alsdann Salpetersäure, so wird sie zuerst, wie durch jede andere Säure, orangeroth, dann aber, wenn eine nicht zu geringe Menge des salpetrichtsauren Salzes angewandt worden war, dunkelbraun, darauf grünblau und endlich blau.

In der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes wird sogleich eine tief dunkel schwarze Färbung hervorgebracht, wie durch die Einwirkung des Stickstoffoxydgases auf dieselbe (S. 797). Nach und nach entfärbt sich die Flüssigkeit, und läfst einen rothbraunen Absatz von einem basischen Eisenoxydsalz fallen. — Die Auflösungen aller neutralen salpetrichtsauren Salze schwärzen die Auflösungen der Eisenoxydulsalze, wodurch sie sich wesentlich von den salpetersauren Salzen unterscheiden.

Aus einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sogleich das Quecksilber reducirt; die Flüssigkeit wird zuerst grau, nach und nach senkt sich das Metall und nimmt einen kleinen Raum ein.

Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und von Quecksilberchlorid erleiden keine Veränderung.

In einer Auflösung von Goldchlorid wird durch die Auflösungen der salpetrichtsauren Alkalien das Gold reducirt, und metallisch als braunes Pulver abgeschieden.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird ein starker weifser Niederschlag von salpetrichtsaurem Silberoxyd hervorgebracht. Enthält das salpetrichtsaure Alkali mehr oder weniger freies Alkali, so ist derselbe durch zugleich gefälltes Silberoxyd mehr oder weniger bräunlich gefärbt. — Das salpetrichtsaure Silberoxyd ist in sehr vielem Wasser, besonders beim Erwärmen, auflöslich; auch in einem Ueberschufs einer concentrirten Auflösung des salpetrichtsauren Alkali's löst es sich auf, indem es mit demselben ein Doppelsalz bildet, welches aber durch Wasser in leichtlösliches salpetrichtsaures Kali und in schwerlösliches salpetrichtsaures Silberoxyd zersetzt wird.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird nicht gefällt, aber tief dunkelgrün gefärbt. Auch wenn die Lösung mit vielem Wasser verdünnt wird, so bleibt sie grün. Salpetersaures Kupferoxyd und Kupferchlorid verhalten sich ebenso.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird kein Niederschlag hervorgebracht; sie wird aber gelb gefärbt. Salpetersaures Bleioxyd giebt indessen einen weifsen Niederschlag und eine gelbe Flüssigkeit.

In einer Auflösung eines Kobaltoxydsalzes wird sowohl durch salpetrichtsaures Kali als auch durch salpetrichtsaures Natron anfangs keine Fällung bewirkt; nach und nach aber bildet sich ein gelber Niederschlag (S. 265). Setzt man zu einer verdünnten Lösung von salpetrichtsaurem Kali etwas Cyankalium, darauf eine geringe Menge Kobaltchlorür und einige Tropfen Essigsäure, so färbt sich die Lösung rosaorange (Braun).

In der Auflösung eines Nickeloxydsalzes wird durch salpetrichtsaures Alkali auch nach langem Stehen und nach Zusatz von Essigsäure keine Fällung bewirkt. Enthält die Lösung aber gleichzeitig alkalische Erden, so entsteht ein gelber Niederschlag. Auch Auflösungen anderer Metalloxydsalze, wie die des Manganoxyduls, des Zinkoxyds, der Magnesia werden durch die salpetrichtsauren Alkalien nicht gefällt oder verändert.

Die salpetrichte Säure zersetzt schon bei gewöhnlicher oder bei wenig erhöhter Temperatur mehrere organische Substanzen, auf welche die Salpetersäure weniger oder gar nicht einwirkt. Zu diesen gehört besonders der Harnstoff, welcher durch die salpetrichte Säure vollständig in Stickstoffgas und in Kohlensäuregas zerlegt wird, während die Salpetersäure sich mit ihm verbindet, ohne auf ihn zersetzend einzuwirken (Millon). Man kann daher durch geringe Mengen von Harnstoff eine Salpetersäure vollständig von jeder Spur von salpetrichter Säure reinigen, indem man sie nur sehr gelinde damit erwärmt, was bei analytischen Versuchen oft von Wichtigkeit ist.

Die salpetrichtsauren Salze werden durch Glühen zerstört. Werden sie mit leicht oxydirbaren Körpern gemengt, wie z. B. mit Kohlenpulver, so verpuffen diese, wenn die Salze nicht zugleich auch Salpetersäure enthalten, in den meisten Fällen nicht, wenigstens nicht mit solcher Heftigkeit, wie dies beim Glühen von Gemengen oxydirbarer Substanzen mit salpetersauren Salzen der Fall ist.

Die salpetrichtsauren Salze können also besonders dadurch leicht erkannt werden, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure übergossen sogleich braunrothe Dämpfe entwickeln, so wie durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydulsalze. In sauren Lösungen wird die Gegenwart der salpetrichten Säure durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Jodkalium aufgefunden.

Untersalpetersäure. NO^4.

Im reinen, ganz wasserfreien Zustande bildet diese Verbindung farblose Krystalle, die aber nur bei sehr starker Kälte (bei -20°) bestehen können. Ueber dieser Temperatur ist sie eine Flüssigkeit, die unter dem Frostpunkt gelb erscheint; über demselben und bei gewöhnlicher Temperatur ist sie roth, starke rothe Dämpfe ausstofsend. Mit einer kleinen Menge Wasser vermischt, zerlegt sie sich noch nicht; aber mit gröfseren Mengen fängt sie an sich zu zerlegen. Es entwickelt sich Stickstoffoxydgas aus der Flüssigkeit und dieselbe fängt an ihre Farbe zu verändern. Sie wird zuerst rothgelb, dann gelb, grün, blaugrün, und bei noch gröfseren Mengen von hinzugesetztem Wasser endlich farblos; dabei wird bei jedem neuen Zusatz von Wasser Stickstoffoxydgas von Neuem entbunden. Die farblose Säure besteht dann aus Salpetersäure, die nur noch kleine Mengen von salpetrichter Säure enthält, und daher die Auflösung des übermangansauren Kali's entfärbt (S. 800). Durch Aufkochen kann die zurückgebliebene salpetrichte Säure theils zersetzt, theils ausgetrieben werden. Die Farbenveränderungen, welche durch Wasser entstehen, rühren offenbar von Ausscheidung von salpetrichter Säure her, welche

bei stärkerem Zusatz von Wasser in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd zersetzt wird.

Auf ähnliche Weise wie Wasser verhalten sich die wässerigen Auflösungen der Basen, namentlich der Alkalien gegen die Untersalpetersäure. Sie werden im concentrirten Zustande durch diese in salpetersaure und in salpetrichtsaure Salze verwandelt; durch verdünnte Auflösungen entstehen fast nur salpetersaure Verbindungen unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas.

Die Untersalpetersäure ist in der rauchenden rothen Salpetersäure enthalten, und ist eine Auflösung derselben in Salpetersäure. Die rothe rauchende Säure zeigt gegen Wasser und gegen Basen dasselbe Verhalten wie die reine Verbindung.

Salpetersäure. NO^5.

Im wasserfreien Zustande bildet die Salpetersäure, wenn sie durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Silberoxyds in Chlorgas bei einer Temperatur von 50° erhalten worden ist, weifse prismatische Krystalle, welche bei 29° schmelzen, bei 50° kochen, sich dann ververflüchtigen und bei einer um wenige Grade höheren Temperatur sich in Untersalpetersäure zersetzen. Selbst durch blofses Aufbewahren der Krystalle in zugeschmolzenen Gläsröhren bei gewöhnlicher oder selbst niedriger Temperatur zersetzen sie sich nach längerer Zeit und zersprengen das Glas (Déville). — Mit der geringsten Menge von Wasser verbunden, bildet sie eine wasserhelle Flüssigkeit; gewöhnlich indessen hat sie in dem Zustande der gröfsten Concentration einen schwachen Stich ins Gelbliche, was von einer sehr geringen Beimengung von salpetrichter Säure herrührt. Durch gelindes Erhitzen verliert sich zwar die gelbliche Färbung; die Säure erhält aber dann ein etwas geringeres specifisches Gewicht. Sie stöfst bei Berührung mit der Luft einen starken weifsen Dampf aus, und kocht schon bei + 86° C. Wird sie der Destillation unterworfen, so erleidet sie zum Theil eine Zersetzung; sie färbt sich gelb durch Bildung von salpetrichter Säure. Auch schon wenn die concentrirteste Salpetersäure von farbloser Beschaffenheit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, färbt sie sich durch entstehende salpetrichte Säure gelb. Es entwickelt sich hierbei immer Sauerstoffgas. Leitet man die Dämpfe der Salpetersäure durch ein erhitztes Porcellanrohr, so wird ein bedeutender Theil derselben in salpetrichte Säure und in Sauerstoffgas zerlegt, und steigert man die Hitze bis zum Weifsglühen, so verwandelt sie sich gänzlich in Stickstoffgas und in Sauerstoffgas. Werden die Dämpfe über stark glühendes metallisches Kupfer geleitet, so wird dasselbe oxydirt, während Stickstoffgas entweicht. Durch eine sehr bedeutende Kälte erstarrt die concentrirte Salpetersäure.

Die Salpetersäure im concentrirten Zustande hat eine Neigung Wasser anzuziehen, und dasselbe anderen Körpern zu entziehen. Durch Verdünnung mit Wasser entsteht Wärme, und eine gelbliche Säure wird dadurch entfärbt. Der Kochpunkt der mehr wasserhaltigen Säure ist bedeutend höher, als der der concentrirtesten; er steigt bis zu 120° — 123° C. Die wasserhaltigere Säure ist weit beständiger; bei einer gehörigen Verdünnung raucht sie nicht an der Luft und wird weder durch Destillation noch durch die Einwirkung des Sonnenlichts zersetzt. Die Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1,2 wird am meisten bei den chemischen Untersuchungen angewandt. Beim Kochen wird sie concentrirter, bis der Rückstand 58 Procent wasserfreie Salpetersäure enthält.

Die Salpetersäure röthet das Lackmuspapier auch beim Erwärmen, ohne es später zu bleichen, wodurch sie sich von manchen anderen leicht oxydirenden Säuren, namentlich von der Chlorsäure unterscheidet.

Von concentrirter Schwefelsäure wird eine verdünnte Salpetersäure nicht zersetzt. Es wird derselben dadurch nur Wasser entzogen, und wenn das Gemenge einer gelinden Destillation unterworfen wird, so erhält man eine starke Salpetersäure. Werden aber beide Säuren im concentrirten Zustande der Destillation unterworfen, so wird die Salpetersäure zersetzt, und destillirt, durch salpetrichte Säure gelb oder roth gefärbt, über.

Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zersetzen einander. Nur im verdünnten Zustande und dann nur bei gewöhnlicher Temperatur können beide neben einander unzersetzt bestehen, und nur aus solcher verdünnten Säure kann die ganze Menge der Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber abgeschieden werden. Bei erhöhter Temperatur bildet sich in der Mengung beider Säuren Chlor oder Säuren, welche wie Untersalpetersäure und salpetrichte Säure zusammengesetzt sind, in denen aber zwei und ein Atom Sauerstoff durch zwei oder ein Aequivalent Chlor ersetzt sind (Gay Lussac). Die Flüssigkeit wird gelblich gefärbt. Eine solche Mengung, wie sie in dem sogenannten Königswasser enthalten ist, löst solche Metalle auf, die sowohl der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure als der Salpetersäure für sich widerstehen, wie z. B. Gold und Platin. — Sehr concentrirte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich gegenseitig schon bei gewöhnlicher Temperatur, und durch gelinde Hitze kann die ganze Menge der Chlorwasserstoffsäure aus der Mengung als Chlor verjagt oder abdestillirt werden und die Salpetersäure wird dadurch gänzlich von Chlorwasserstoffsäure gereinigt. Aber eine verdünnte Salpetersäure kann auf diese Weise nicht von der Chlorwasserstoffsäure vollkommen befreit werden.

Entwickelt man eine sehr starke Salpetersäure aus einem sehr chlorhaltigen salpetersauren Alkali durch concentrirte Schwefelsäure, so enthält dieselbe nur sehr geringe Spuren von Chlorwasserstoffsäure und giebt nach der Verdünnung mit Wasser gewöhnlich nur eine höchst geringe Opalisirung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Wenn die Salpetersäure vollkommen frei von salpetrichter Säure ist, so trübt sie bei gewöhnlicher Temperatur das Schwefelwasserstoffwasser nicht, und scheidet keinen Schwefel aus demselben ab. Kocht man sie aber damit, so wird Schwefel ausgeschieden.

Die Salpetersäure oxydirt die meisten Substanzen, welche überhaupt einer Oxydation fähig sind, die unorganischen sowohl als auch die organischen. Eine Salpetersäure, welche etwas salpetrichte Säure enthält, zeigt im Allgemeinen noch stärker oxydirende Wirkungen als reine Salpetersäure. In den meisten Fällen wird die Salpetersäure dabei zu Stickstoffoxyd reducirt, welches als Gas entweicht und bei Berührung mit der Luft röthliche Dämpfe bildet; in einigen wenigen Fällen verwandelt sich indessen die Salpetersäure in Stickstoffoxydulgas und in anderen in salpetrichte Säure und in Untersalpetersäure.

Die Salpetersäure oxydirt die meisten Metalle; die entstandenen Oxyde verbinden sich mit der noch nicht zersetzten Säure, und da alle salpetersauren Salze auflöslich sind, so lösen sich auch die meisten Metalle in der Salpetersäure auf, besonders wenn sie damit erwärmt werden. Es entwickelt sich bei der Auflösung in den meisten Fällen Stickstoffoxydgas; durch Eisen, Zink, Zinn und einige andere Metalle wird vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure Stickstoffoxydulgas entbunden; bei etwas concentrirter Säure und Erhitzung entwickelt sich oft auch Stickstoffgas neben Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd. Auch salpetrichte Säure kann sich bei der Auflösung einiger Metalle bilden, und dann findet oft gar keine Gasentwickelung statt, wie dies oft bei Behandlung des Silbers und des Palladiums mit der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Die Oxydation der Metalle durch Salpetersäure ist häufig auch mit der Bildung von Ammoniak begleitet, dessen Gegenwart man in der salpetersauren Auflösung indessen erst erkennen kann, wenn man sie mit einer starken Base übersättigt.

Nur einige wenige entstandene Metalloxyde widerstehen der Auflösung in der unzersetzten überschüssigen Salpetersäure, wie Zinnoxyd (S. 402), antimonichte Säure und Antimonsäure (S. 421), selbst auch arsenichte Säure (S. 547) und tellurichte Säure (S. 588). Die Metalle dieser Oxyde oxydiren sich zwar, und oft mit grofser Heftigkeit, wenn sie mit Salpetersäure behandelt werden, aber die unzersetzte Säure

löst die entstandenen Oxyde entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge auf.

Einige Metalle werden durch Salpetersäure, selbst beim Erhitzen, nicht im mindesten oxydirt und aufgelöst, namentlich Platin, Rhodium, Iridium und Gold. Rhodium und Iridium werden selbst durch Königswasser nicht angegriffen, in welchem aber Platin und Gold auflöslich sind.

Von der concentrirtesten Salpetersäure werden viele Metalle, namentlich Kupfer, Zinn und Eisen nicht angegriffen, aber nur wenn dieselbe rein ist und keine salpetrichte Säure enthält. Fügt man Wasser hinzu, so findet die Zerlegung mit Heftigkeit statt. Dahingegen werden andere einfache Körper, wie Schwefel, Phosphor und Kohle von der concentrirtesten Säure stärker angegriffen, als von einer die etwas mehr Wasser enthält. Auch Zink und einige andere Metalle werden schon von der concentrirtesten Säure angegriffen.

Chlor und Brom werden von der concentrirtesten Salpetersäure nicht angegriffen, Jod aber durch dieselbe zu Jodsäure oxydirt, wenn sie frei von salpetrichter Säure ist.

Holzkohle wird von Salpetersäure oxydirt. Glühende Holzkohle auf die concentrirteste Salpetersäure geworfen, brennt mit Heftigkeit fort, und zwar mit vermehrtem Glanze. Verdünnte Salpetersäure oxydirt aber Holzkohle, so wie Schwefel und Selen, erst bei erhöhter Temperatur. Diamant und auch Graphit werden aber von keiner Salpetersäure angegriffen. Die organischen Stoffe werden fast alle von concentrirter und von verdünnter Salpetersäure zersetzt. Die meisten, sie mögen stickstofffrei oder stickstoffhaltig sein, liefern endlich durch die Oxydation mit Salpetersäure neben Kohlensäure Oxalsäure. Oft wird dabei die Salpetersäure nur bis zur Untersalpetersäure reducirt, die neben Kohlensäure gasförmig entweicht. Viele organische Substanzen werden, wenn sie mit weniger Salpetersäure behandelt werden, als zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlich ist, charakteristisch gelb gefärbt, wie z. B. die Haut des menschlichen Körpers. Eben so werden auch die Korkstöpsel der Flaschen, in welchen Salpetersäure aufbewahrt wird, gelb gefärbt und zerfressen.

Die meisten metallischen Oxyde werden von der Salpetersäure ohne Zersetzung aufgelöst, wenn sie keiner höheren Oxydation leicht fähig sind. Im Allgemeinen wählt man indessen bei Analysen zur Auflösung der metallischen Oxyde lieber Chlorwasserstoffsäure als Salpetersäure, weil erstere in den meisten Fällen leichter entfernt werden kann, als letztere. Nur wenn solche Oxyde vorhanden sind, die mit der Chlorwasserstoffsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden, wie Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, wendet man zur Auflösung die Salpetersäure an.

Die Salpetersäure bildet mit allen Basen auflösliche Salze, und kann daher aus ihren Auflösungen durch Auflösungen anderer Salze nicht gefällt werden. Nur einige wenige, oben angeführte Oxyde lösen sich nicht in ihr auf. Man kann daher die Salpetersäure, wenn sie mit sehr vielem Wasser verdünnt ist, so wie in den Auflösungen der salpetersauren Salze, oft schwerer als andere Säuren entdecken. Einige basisch-salpetersauren Salze sind in Wasser unlöslich; sie lösen sich aber in hinzugefügter freier Säure auf.

Das sicherste und zuverlässigste Erkennungsmittel selbst für kleine Mengen der Salpetersäure besteht in dem Verhalten dieser Säure gegen Eisenoxydulsalze. Wird Salpetersäure mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes vermischt, so färbt sich besonders bei gelindem Erhitzen die Flüssigkeit tief schwarz. Bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dies, besonders bei einer sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und wenig Salpetersäure, entweder gar nicht, oder erst nach sehr langer Zeit. Es wird durch das Eisenoxydul die Salpetersäure zu Stickstoffoxyd reducirt, das sich in der Auflösung des überschüssigen Eisenoxydulsalzes mit schwarzer Farbe auflöst (S. 797). Ist daher das Eisenoxydulsalz nicht im Ueberschufs vorhanden, so erzeugt sich keine schwarze Färbung, und die ganze Menge des Oxyduls wird in Oxyd verwandelt, dessen Auflösung Stickstoffoxyd nicht aufzulösen vermag, welches daher gasförmig entweicht, und bei Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet. — Ist aber die Salpetersäure sehr verdünnt, und in zu geringer Menge vorhanden, so entsteht, selbst beim Erhitzen, die schwarze Färbung entweder gar nicht, oder sie zeigt sich undeutlich und nur sehr zweideutig.

Die Auflösungen der neutralen salpetersauren Salze bringen, mit den Auflösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls oder anderer Eisenoxydulsalze vermischt, nie eine schwarze Farbe hervor, und hierdurch unterscheiden sie sich von den Auflösungen der neutralen salpetrichtsauren Salze, von denen die geringste Menge sogleich die tiefste Schwärzung der Eisenoxydulauflösungen bewirkt (S. 800).

Die schwarze Färbung einer Eisenoxydulauflösung erfolgt aufser durch Salpetersäure auch durch alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, das Stickstoffoxydul ausgenommen, und durch diese noch leichter und sicherer als durch Salpetersäure, aber durch keine andere Substanz.

Obgleich nun die Schwärzung einer Eisenoxydulauflösung ein untrügliches Erkennungszeichen für die Salpetersäure oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs ist, so ist es doch leicht möglich, sehr kleine Mengen von Salpetersäure im verdünnten Zustande, und in verdünnten Auflösungen salpetersaurer Salze, zu übersehen, wenn man sie, mit einer freien Säure versetzt, mit einer Eisenoxydulauflösung

prüft. Denn oft wird die Eisenoxydulauflösung nur so schwach gefärbt, daſs man nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart der Salpetersäure schlieſsen kann.

Um aber die kleinste Spur von Salpetersäure aufzufinden, verfährt man auf folgende Weise: Man fügt zu der Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthalten soll, concentrirte Schwefelsäure, aber dem Volumen nach nicht weniger als die Hälfte der zu untersuchenden Flüssigkeit; besser ist es, ein gleiches Volumen und bei sehr kleinen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit noch mehr davon anzuwenden. Nach dem Erkalten setzt man etwas von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von einem anderen Eisenoxydulsalze hinzu. Bei nur irgend bedeutenderen Mengen von Salpetersäure färbt sich nach dem Umschütteln das Ganze schwarz. Wenn man zu wenig von der Eisenoxydulauflösung hinzugefügt hat, verschwindet die schwarze Farbe unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, das bei Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet. Ein Anfänger kann daher bei dieser Probe gerade gröſsere Mengen von Salpetersäure leichter übersehen, als kleinere. Es ist daher besser, nach dem vorsichtigen Zusetzen der Eisenoxydullösung, so daſs diese sich nicht mit der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mischt, sondern eine besondere Schicht über derselben bildet, das Ganze nicht durch Schütteln zu mengen, sondern ruhig stehen zu lassen, und nicht zu wenig von der Eisenoxydullösung hinzuzufügen. Nach einiger Zeit fängt an der Gränze der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit und der Eisenoxydullösung eine purpurrothe Zone sich zu bilden an, welche sich allmälig vergröſsert, und endlich färbt sich die ganze schwefelsäurehaltige Flüssigkeit purpur- oder rosenroth. — Diese purpurrothe und rothbraune Färbung rührt von dem Zusetzen einer groſsen Menge der concentrirten Schwefelsäure her. Enthält das auf Salpetersäure zu untersuchende Salz viel Chlormetall, so bildet sich zuerst eine grünlich gefärbte Zone, in welcher man aber die rothbraune oder purpurrothe Färbung wahrnehmen kann.

Zu diesen Versuchen muſs selbstverständlich eine Schwefelsäure angewandt werden, welche frei ist von irgend einer Oxydationsstufe des Stickstoffs, so wie auch von selenichter Säure.

Diese Probe auf Salpetersäure, welche zuerst Richemont angegeben hat, ist von einer äuſserst groſsen Empfindlichkeit. Es ist indessen nöthig, besonders bei nur geringen Mengen von Salpetersäure, den Versuch gerade so anzustellen, wie er beschrieben worden ist. Sie kann in den meisten Fällen angewendet werden. Wenn man in einer in Wasser und in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Substanz, z. B. in einem Quecksilberoxyd, die Gegenwart einer geringen Menge von Salpetersäure auf die beschriebene Weise nachweisen will, so ist

es nicht zweckmäfsig, die Substanz vorher in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, weil man die Färbung bei einer angewandten grofsen Menge von Chlorwasserstoffsäure bisweilen nur zweideutig erhält. Es ist besser, in diesen Fällen die unlösliche Substanz mit einer nicht sehr grofsen Menge einer Auflösung von Kalihydrat zu digeriren, wodurch man die Salpetersäure, auch wenn sie in äufserst geringer Menge vorhanden sein sollte, auszieht, um dann die alkalische Auflösung auf Salpetersäure zu prüfen.

Andere Methoden zur Entdeckung der Salpetersäure in ihren Verbindungen sind folgende:

Man vermischt die Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit concentrirter Schwefelsäure, wie bei dem beschriebenen Verfahren, und setzt dann eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Brucin vorsichtig hinzu. Es entsteht dann bei Anwesenheit auch nur sehr geringer Mengen von Salpetersäure eine rosenroth gefärbte Zone an der Grenze der beiden Flüssigkeiten.

Man betupft eine geringe Menge der festen Substanz mit einigen Tropfen eines Gemisches aus 1 Theil Phenylalkohol, 2 Theilen Wasser und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Die Gegenwart geringer Mengen von Salpetersäure giebt sich durch eine bräunliche Färbung zu erkennen, die nach Zusatz von Ammoniak im Ueberschufs in eine deutlich grüne oder auch gelbe übergeht. Eine zu untersuchende Auflösung wird vorher eingedampft, nach Zusatz von kohlensaurem Natron, wenn sie sauer ist (Sprengel).

Man übergiefst ein Gemenge aus 1 Theil Eisenfeile und 2 Theilen Zinkfeile mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Kalihydrat und fügt darauf die Substanz in concentrirter Lösung hinzu. Die Salpetersäure wird dadurch allmälig zu Ammoniak reducirt, welches man wie S. 190 und S. 796 angegeben ist, nachweisen kann. Bei sehr geringem Salpetersäuregehalt läfst man die Mischung etwa ½ Stunde stehen, giefst sie dann von dem Zink und Eisen ab, erwärmt gelinde und weist das Ammoniak in dem Raume über der Flüssigkeit nach. Enthält die zu untersuchende Substanz Verbindungen, welche beim Erwärmen mit reinem Kalihydrat Ammoniak entwickeln, so erhitzt man vorher die Substanz mit einer Lösung von Kalihydrat, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, und setzt dann zu der Lösung Eisenfeile und Zinkfeile.

Auch durch Erhitzen eines salpetersauren Salzes mit einem Gemenge von Kohle und von Alkalihydrat oder besser Natronkalk bildet sich Ammoniak. Es wird hierbei jedoch nur ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt, und andererseits geben alle stickstoffhaltigen Körper bei dieser Behandlung Ammoniak.

Man löst etwas Zink in Quecksilber auf, aber nur so viel, dafs dadurch die Flüssigkeit des Quecksilbers nur wenig vermindert wird, übergiefst dann etwas von diesem Amalgam in einem kleinen Porcellanschälchen mit einer neutralen Eisenchlorürauflösung, so dafs es davon bedeckt wird, und läfst nun eine kleine Menge der zu untersuchenden festen salpetersauren Verbindung durch die Auflösung auf das Quecksilber fallen. Dann entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck da, wo die salpetersaure Verbindung gelegen hat (Runge).

Wenn die salpetersauren Salze mit Kohlenpulver gemengt, und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt werden, so verpuffen sie unter Funkensprühen. Dies war früher die gewöhnlichste Methode, um die Gegenwart der Salpetersäure in salpetersauren Salzen zu erkennen. — Bringt man etwas Cyankalium in ein schmelzendes salpetersaures Salz, so oxydirt es sich gewöhnlich mit einem Knall.

Werden die salpetersauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einem Reagensglase übergossen, so entwickeln sie ungefärbte saure Dämpfe von Salpetersäure, die weifse Nebel bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, über die Oberfläche gehalten wird. Diese Nebel sind zwar sehr deutlich und leicht zu erkennen, doch nicht so dicht, wie die, welche unter ähnlichen Umständen durch Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Entwickelt das Salz rothbraune Dämpfe, so enthielt es salpetrichtsaures Salz.

Mengt man ein salpetersaures Salz mit Kupferfeile und übergiefst das Gemenge in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit etwas, ungefähr einem gleichen Volumen, Wasser verdünnt worden, so entwickeln sich bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe von Stickstoffoxyd, die aber sogleich rothbraun werden.

Schmelzt man in einem Reagensglase ein salpetersaures Salz mit saurem schwefelsaurem Kali, so füllt sich der leere Raum des Gläses mit rothbraunen Dämpfen von Untersalpetersäure.

Setzt man zu der Auflösung eines salpetersauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas ächtes Blattgold, so wird dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei sehr kleinen Mengen der Salpetersäure beim Erhitzen ganz oder theilweise aufgelöst, und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Enthält die Lösung kein Gold, was man vermittelst Zinnchlorür (S. 400) erkennen kann, so ist keine Salpetersäure vorhanden. Die Auflösung des Goldes kann indessen aufser durch Salpetersäure auch durch Chlorsäure, und durch Bromsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure erfolgen.

Fügt man zu einer Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthält, so viel von einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure, dafs sie dadurch deutlich aber schwach bläulich ge-

färbt wird, setzt darauf noch etwas Schwefelsäure hinzu, und erhitzt das Ganze bis zum Sieden, so wird die Flüssigkeit dadurch entweder entfärbt, oder verliert bei geringeren Mengen von Salpetersäure die blaue Farbe und wird gelb. Setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Chlornatrium, so läfst sich eine noch geringere Menge von Salpetersäure durch Entfärbung der blauen Flüssigkeit entdecken (Liebig). — Obgleich diese Probe selbst sehr kleine Mengen von Salpetersäure deutlich anzeigt, so kann die Entfärbung der Indigoauflösung aufser durch Salpetersäure auch durch Chlorsäure und durch einige ihr ähnlich wirkende oxydirende Säuren bewirkt werden.

Die concentrirte Salpetersäure färbt die organischen Substanzen, welche man Proteïnsubstanzen nennt, und also auch die Haut des Körpers und die Federkiele, gelb. Verdünnte thut dies auch, wenn man sie mit einigen Federkielspähnchen eindampft. Ist nur sehr wenig Salpetersäure vorhanden, so zeigt sich das Gelbwerden blofs an den Enden der Spähnchen. — Auflösungen neutraler salpetersaurer Salze, auch solche, welche Lackmuspapier röthen, haben diese Eigenschaft nicht, so dafs man auf diese Weise freie Salpetersäure neben gebundener entdecken kann (Runge).

Die salpetersauren Salze werden alle durch Glühen zerstört. Mehrere von ihnen, wie z. B. die salpetersauren Alkalien, können bei gelinder Hitze geschmolzen werden, ohne sich zu zersetzen; erhöht man aber die Temperatur des schmelzenden Salzes, so wird die Salpetersäure nach und nach in demselben zerstört. Die Salze der Salpetersäure mit den feuerbeständigen Alkalien verwandeln sich bei dem Schmelzen zuerst unter Sauerstoffgasentwickelung theilweise in salpetrichtsaure Alkalien, bei stärkerer Hitze entweicht aus ihnen Sauerstoff, Stickstoffoxyd und Stickstoff und das Alkali verbindet sich gewöhnlich mit der Substanz des Gefäfses, in welchem der Versuch geschieht; ein kleiner Theil derselben verwandelt sich auch in Superoxyd. Andere salpetersaure Salze, welche starke Basen enthalten, wie die salpetersauren alkalischen Erden, entwickeln aufser Sauerstoffgas etwas Untersalpetersäure und Stickstoffoxydgas, und verwandeln sich in wasserfreie Basen. Ist die starke Base um etwas schwächer, wie im salpetersauren Bleioxyd, so wird bei erhöhter Temperatur Sauerstoffgas und Untersalpetersäure entwickelt und es bleibt reines Oxyd zurück. Beim Glühen von salpetersauren Salzen mit schwachen Basen wird ein Theil der Salpetersäure unzersetzt entbunden; je schwächer die Base ist, desto mehr entweicht von der Salpetersäure unzersetzt. Alle salpetersauren Salze hinterlassen bei starkem Glühen die Base rein zurück, wenn dieselbe sich nicht mit der Materie des Gefäfses, in welchem der Versuch angestellt wird, vereinigt hat. Bei dem Glühen mancher salpetersauren Salze bleibt die Base als Super-

oxyd zurück. — Geschieht das Glühen der salpetersauren Salze in einem Reagensglase von weifsem Glase, so füllt sich dasselbe mit braungelben Dämpfen. Beim Schmelzen und Glühen der salpetersauren feuerbeständigen Alkalien sind diese gefärbten Dämpfe nur sehr schwach, und bei angewandten kleinen Mengen fast gar nicht zu bemerken. Stärker sind sie beim Glühen der salpetersauren alkalischen Erden, und noch weit stärker beim Glühen der salpetersauren Verbindungen der Metalloxyde.

Die salpetersauren Salze werden durch Glühen mit Chlorammonium zersetzt. Das salpetersaure Kali namentlich verwandelt sich vollständig in Chlorkalium durch zwei- bis dreimalige Behandlung mit Chlorammonium.

Von den Versuchen, die Salpetersäure zu erkennen, ist es der vermittelst Schwefelsäure und Eisenoxydullösung, welcher das sicherste Resultat giebt. Auch durch Brucin, durch Phenylalkohol und durch Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Kali, Eisenfeile und Zink lassen sich äufserst kleine Mengen von Salpetersäure erkennen. Durch diese Methoden wird übrigens die Gegenwart der Salpetersäure mit grofser Sicherheit erkannt, und keine andere, der Salpetersäure ähnlich wirkende Säuren können ähnliche Erscheinungen hervorbringen, ausgenommen andere Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich die salpetrichte Säure. Die salpetrichte Säure aber unterscheidet sich in ihren neutralen Salzen von denen der Salpetersäure durch die Entwickelung von rothen Dämpfen beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so wie auch durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und das der neutralen Salze gegen Eisenoxydulauflösungen. Im freien Zustande kann die salpetrichte Säure in der Salpetersäure, auch wenn sie nur, wie in verdünnten Auflösungen, in kleinen Mengen in ihr enthalten ist, durch die Entfärbung der Auflösung des übermangansauren Kali's oder auch durch Schwefelwasserstoffwasser oder Jodkalium wahrgenommen werden. — Dagegen ist die Gegenwart von Salpetersäure in salpetrichtsauren Salzen schwer aufzufinden.

Es ist schon oben bemerkt worden, wie sich die Salpetersäure gegen organische Substanzen im Allgemeinen verhält.

Kohle und Stickstoff (Cyan). NC^2.

Alle stickstoffhaltigen organischen Körper, mit etwas Kalium oder Natrium geschmolzen, bilden Cyan, welches mit dem alkalischen Metall in Verbindung geht. Dies giebt eine sehr gute Methode an die Hand, einen auch geringen Stickstoffgehalt in einem kohlehaltigen, namentlich in einem organischen Körper aufzufinden. Man verfährt zu dem Ende auf folgende Weise: Man bringt eine kleine Menge des

alkalischen Metalls, Kalium oder besser Natrium, die nicht gröfser zu sein braucht als von dem Volumen eines grofsen Stecknadelknopfes oder Hirsekorns, in eine an dem einen Ende zugeschmolzene kleine Glasröhre, und darauf eine eben so grofse und keine gröfsere Menge der auf Stickstoff zu untersuchenden organischen Substanz. Man erhitzt das Ganze durch die Flamme einer Lampe bis zum schwachen Rothglühen. Wenn zu viel des alkalischen Metalls angewandt worden ist, so mufs der Ueberschufs desselben verflüchtigt werden. Nach dem ganz vollständigen Erkalten bringt man vorsichtig etwas Wasser in die Glasröhre auf die geschmolzene Masse, läfst dasselbe einige Zeit mit derselben in Berührung und filtrirt auf einem kleinen Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos; nur wenn vielleicht zu viel der organischen Substanz und zu wenig des alkalischen Metalls angewandt worden war, kann sie eine braune oder bräunliche Farbe haben, was zu vermeiden ist. Sie enthält Cyankalium oder Cyannatrium, in welchen die Gegenwart des Cyans am sichersten auf eine weiter unten anzuführende Weise erkannt werden kann, indem man es als Berlinerblau abscheidet. — Diese Probe auf einen Stickstoffgehalt in den organischen Körpern, welche von Lassaigne angegeben ist, ist die zuverlässigste, und hat den grofsen Vortheil, dafs man nur eine höchst geringe Menge derselben anzuwenden braucht. Man wird nie aus einem ganz stickstofffreien kohlehaltigen Körper auf diese Weise die geringste Spur von Berlinerblau darstellen können. — Der Versuch kann nur dann mifslingen, wenn man eine zu grofse Menge des alkalischen Metalls angewandt und den Ueberschufs nicht durch Erhitzen abgetrieben hat.

Das Cyan bildet bei dem gewöhnlichen Luftdruck ein farbloses Gas, das aber durch Druck oder durch Erkältung zu einer farblosen dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden kann, welche durch noch stärkere Erkältung zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Das Cyangas hat einen starken durchdringenden Geruch. An der Luft entzündet, verbrennt es mit schöner purpurrother Flamme, welche indessen an den Rändern grünlich ist; der innere purpurrothe Kern der Flamme ist scharf geschieden von dem grünlichen äufseren Theile derselben, der diese Farbe dem Stickstoffgase verdankt. Mit Sauerstoffgas gemengt, giebt es ein stark explodirendes Gasgemenge. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, wird es in ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff verwandelt.

Das Cyangas ist in destillirtem Wasser, doch nicht in sehr bedeutender Menge, löslich. 1 Vol. destillirtes Wasser absorbirt ungefähr $4\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas. Brunnenwasser hingegen, wenn dasselbe auch nur geringe Mengen von unorganischen Salzen enthält, nimmt nur wenig von dem Gase auf. In Alkohol ist das Cyangas noch löslicher

als in Wasser; derselbe kann mehr als 20 Vol. davon absorbiren. Die Auflösung des Cyans in Wasser hat den durchdringenden Geruch des Cyangases. Sie ist farblos wenn sie frisch bereitet ist und bläut geröthetes Lackmuspapier nicht sichtlich oder äufserst schwach. Durch Erhitzen verliert sie das aufgelöste Cyangas. Die Auflösung giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung eine sehr schwache Trübung von Cyansilber, die durch Salpetersäure nicht verschwindet. Mit Chlorcalcium giebt sie keine Fällung. Der charakteristische Geruch der Auflösung verschwindet, wenn man zu ihr Kalihydratauflösung setzt; es bildet sich dann cyansaures Kali und Cyankalium.

Läfst man die Auflösung, vorzüglich beim Zutritt des Lichts, stehen, so bräunt sie sich auch in ganz verschlossenen Gefäfsen, und läfst endlich einen braunen Niederschlag fallen. Ist die Zersetzung vollendet, so ist der Geruch des Cyans ganz verschwunden, wozu indessen längere Zeit erforderlich ist. Die Flüssigkeit enthält dann Harnstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und noch andere Stoffe.

Isomerisch mit dem Cyan aber sehr ungleich in den Eigenschaften ist das Paracyan, das sich bei der Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Erhitzen neben dem entweichenden Cyangas bildet. Es ist ein schwarzbraunes, amorphes, nicht schmelzbares, geschmack- und geruchloses Pulver, das beim Ausschlufs der Luft beim Rothglühen nicht flüchtig ist. Beim Weifsglühen zersetzt es sich in Stickstoffgas und in Kohle. An der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, oxydirt es sich, und verschwindet nach und nach vollständig. Durch Glühen in einer Atmosphäre von Stickstoffgas oder von Kohlensäuregas verwandelt es sich in Cyangas; durch Glühen in Wasserstoffgas aber bildet es Cyanwasserstoff, Ammoniak und Kohle. Es löst sich durch Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure, und auch in syrupartiger Phosphorsäure, doch in geringerer Menge, in letzterer, auf; die Auflösungen haben eine dunkelbraune Farbe; durch Verdünnung mit Wasser scheidet sich aus diesen Lösungen das Paracyan als schwarzbrauner Niederschlag ab. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure nimmt wenig vom Paracyan auf; auch concentrirte Salpetersäure verändert es wenig. In einer Lösung von Kalihydrat löst sich auch durch Kochen das Paracyan nicht auf; aber durch Schmelzen mit Kalihydrat löst es sich zu einer bräunlichen Masse auf. Die Lösung derselben in Wasser enthält kein Cyankalium oder nur Spuren davon; sie bildet aber eine stark blau fluorescirende Flüssigkeit.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure). NCH (CyH).

Die Cyanwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 26° C. kocht. Bei —15° C.

wird sie fest und krystallinisch. Sowohl der Dampf der Säure, als die Säure selbst ist eins der heftigsten Gifte, so dafs die Bereitung derselben viele Vorsicht erfordert. Der Geruch der Säure, selbst in kleinen Quantitäten, ist eigenthümlich, dem der bitteren Mandeln, oder vielmehr dem Geruch des durch Destillation derselben mit Wasser erhaltenen flüchtigen Oels und destillirten Wassers, welche beide Cyanwasserstoffsäure enthalten, ähnlich aber nicht gleich, denn er ist unangenehmer, und nicht so lieblich wie der des genannten Oeles und Wassers. Die wasserfreie Säure röthet Lackmuspapier schwach. Beim Zutritt der Luft brennt sie angezündet mit bläulicher Flamme. Sie zersetzt sich leicht von selbst, auch in verschlossenen Gefäfsen, und setzt eine braunschwarze Materie ab, welche Paracyan enthält. Von stärkeren Säuren, namentlich von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wird die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure leicht zersetzt; es bildet sich dadurch Ameisensäure und Ammoniak. Wendet man zur Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure concentrirte Schwefelsäure an, so kann durch diese die entstandene Ameisensäure in Kohlenoxydgas und in Wasser zerlegt werden.

Die Cyanwasserstoffsäure ist in allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol löslich. Die mit Wasser oder Weingeist verdünnte Säure ist von weit gröfserer Beständigkeit, wenigstens beim Ausschlufs des Lichtes, als die wasserfreie Säure. In einer concentrirten Auflösung bräunt sie sich oft erst nach mehreren Monaten, und in einer verdünnten auch nach sehr langer Zeit gar nicht, wenn sie nicht dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Sie röthet das Lackmuspapier nicht. Aber selbst durch grofse Verdünnung hört die Cyanwasserstoffsäure nicht auf ein starkes Gift zu sein. Die Auflösung riecht wie die wasserfreie Säure, nur in eben demselben Grade schwächer, in welchem sie mit Wasser oder Weingeist verdünnt worden ist.

Die Cyanwasserstoffsäure verliert ihren eigenthümlichen Geruch, wenn sie mit Kali- oder Natronhydrat übersättigt wird. War die Säure in Alkohol gelöst, so tritt durch diese Uebersättigung der Geruch des Alkohols hervor, der früher durch den der Säure weniger bemerkbar wurde. Durch Zusetzen von kohlensauren Alkalien verschwindet aber der Geruch der Cyanwasserstoffsäure nicht. Dampft man eine Lösung von Cyanwasserstoffsäure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali im Wasserbade bis zur Trocknifs ab, so verfliegt während des Abdampfens die Cyanwasserstoffsäure fast gänzlich, und im trocknen Rückstand findet man nur Spuren von Cyankalium oder Cyannatrium.

Im freien Zustande wird die Cyanwasserstoffsäure theils durch den höchst charakteristischen Geruch, theils besonders durch folgende Reagentien erkannt:

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag, welcher, besonders in gröfseren Mengen, beim Schütteln sich leicht in käseartigen Flocken abscheidet, und dem frisch gefällten Chlorsilber im äufseren Aussehen sehr ähnlich ist. Der Geruch der freien Cyanwasserstoffsäure verschwindet durch das Zusetzen einer hinreichenden Menge der Silberoxydauflösung sogleich. In Wasser ist der Niederschlag unauflöslich; eben so auch in verdünnter Salpetersäure. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es zersetzt und in Chlorsilber verwandelt. Durch Ammoniak hingegen wird er aufgelöst, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure wiederum gefällt. In überschüssig hinzugefügter concentrirter Silberoxydauflösung ist das Cyansilber nicht unlöslich; aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser scheint sich nichts davon aufzulösen. Das Cyansilber löst sich in einer Auflösung von Cyankalium vollständig auf (S. 341), wird aber aus dieser Auflösung durch verdünnte Salpetersäure wieder gefällt. — Da das Cyansilber in seinem äufseren Ansehen und in seinen Eigenschaften dem Chlorsilber sehr ähnlich ist, so kann es leicht mit demselben verwechselt werden. Das Cyansilber unterscheidet sich vom Chlorsilber im feuchten Zustande dadurch, dafs es durch das Licht fast gar nicht, oder erst nach sehr langer Zeit etwas geschwärzt wird. Das trockne Cyansilber wird beim Erhitzen zuerst unter Entwicklung von Cyangas und bei gröfsern Mengen unter Feuererscheinung in silbergraues Paracyansilber und durch sehr starkes Glühen bis zum Schmelzen des Silbers, besonders beim Zutritt der Luft, in reines Silber übergeführt.

In der freien Cyanwasserstoffsäure findet man einen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure auf folgende Weise: Man versetzt die Lösung der Säure mit einer concentrirten Lösung von Borax, welche aber ganz frei von Chlornatrium sein mufs, und dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trocknifs ein. Die Cyanwasserstoffsäure verfliegt während des Abdampfens gänzlich; die Chlorwasserstoffsäure aber bildet Chlornatrium, welches sich durch salpetersaures Silberoxyd und verdünnte Salpetersäure erkennen läfst.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freie Cyanwasserstoffsäure sogleich unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber Quecksilbercyanid gebildet.

Auflösungen von Quecksilberchlorid und von salpetersaurem Quecksilberoxyd bewirken keine Fällung; der Geruch der freien Cyanwasserstoffsäure verschwindet indessen durch das Zusetzen dieser Reagentien.

Wird zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd freie Cyanwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht ein schmutzig grüngelber Niederschlag von Kupfercyanid, der aber nach einiger Zeit unter Frei-

werdung von Cyan weifs wird, aber dann aus Kupfercyanür besteht. Erhitzen beschleunigt diese Veränderung sehr. Auch durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird der Niederschlag sogleich in weifses Kupfercyanür verwandelt; durch Chlorwasserstoffsäure hingegen wird er aufgelöst. — In einem Ueberschufs des Kupferoxydsalzes ist die Fällung auflöslich. — Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt mit Cyanwasserstoffsäure dieselben Erscheinungen.

Die Cyanwasserstoffsäure bewirkt in den Auflösungen noch mehrerer Metalloxydsalze Niederschläge von einfachen Cyanverbindungen, besonders wenn in den Salzen die Base mit einer schwachen Säure verbunden war. So werden die Verbindungen des Cyans mit dem Kobalt, dem Nickel, und selbst zum Theil mit dem Zink aus den Salzen dieser Metalle gefällt.

Auflösungen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd werden von freier Cyanwasserstoffsäure nicht verändert. Setzt man indessen darauf zum Ganzen kohlensaures Alkali oder besser Alkalihydrat, so entsteht in jedem Falle eine Fällung. Hatte man eine Eisenoxydauflösung angewandt, welche frei von jeder Spur von Oxydul ist, so entsteht durch den Zusatz von Alkali eine rothbraune Fällung, die nur aus Eisenoxyd besteht, und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist. Bei Anwendung einer Eisenoxydulauflösung, welche zugleich etwas Oxyd enthält, entsteht ein grünlicher oder schwarzer Niederschlag von Eisenoxydul-Oxyd. Fügt man darauf einen Ueberschufs von verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, so löst diese das Eisenoxyd und Eisenoxydul auf, und es bildet sich eine blaue Fällung, Berlinerblau, die lange suspendirt bleibt, und sich erst nach längerer Zeit vollständig absetzt. Hat man zu viel von den Eisenauflösungen, und zu wenig Cyanwasserstoffsäure angewandt, so hat der Niederschlag des Berlinerblaus einen Stich ins Grünliche, und ist oft ganz grün. Bei Anwendung von einer geringen Menge der Eisenauflösungen hingegen, und von viel Cyanwasserstoffsäure ist er rein dunkelblau. — Diese Methode, die Cyanwasserstoffsäure zu entdecken, ist von allen die sicherste und zweckmäfsigste. Denn der erhaltene Niederschlag des Berlinerblaus kann wegen seiner ausgezeichneten Farbe, und wegen seiner Unlöslichkeit in freien, verdünnten Säuren mit keinem anderen leicht verwechselt werden. Das Berlinerblau wird durch alkalische Flüssigkeiten zersetzt. Kalihydratlösung zerlegt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, kohlensaures Alkali und Ammoniak erst beim Erwärmen. Es bildet sich Kaliumeisencyanür unter Abscheidung von Eisenoxyd. — Zur Abscheidung des Berlinerblaus wendet man als Eisenauflösung die des schwefelsauren Eisenoxyduls an der man etwas von einer Eisenoxydauflösung hinzugefügt hat.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Cyanmetalle, von denen einige zwar den entsprechenden Chlormetallen ähnlich sind, andere aber wesentlich von denselben in den Eigenschaften abweichen. Im Allgemeinen wird aber durch die Anwesenheit des Cyans die Gegenwart sehr vieler Metalle in Lösungen so vollkommen verdeckt, dafs man sie durch die Reagentien, welche in anderen Lösungen dieselben mit grofser Sicherheit und in den kleinsten Mengen anzeigen, gar nicht auffinden kann. Es kann dies oft erst geschehen, wenn man aus der Verbindung das Cyan entfernt auf eine der Weisen, wie es später angegeben ist.

Die Cyanverbindungen der feuerbeständigen alkalischen Metalle sind in Wasser auflöslich, zerfliefsen auch durch die Feuchtigkeit der Luft, werden aber in ihren Auflösungen leicht zersetzt. Säuren, selbst schwache, entwickeln aus ihnen Cyanwasserstoff mit Heftigkeit, weshalb sie wie heftige Gifte wirken. Beim Zutritt der Luft treibt schon die Kohlensäure derselben Cyanwasserstoff aus ihnen aus, und verwandelt sie nach und nach in kohlensaure Salze. Aus einer Lösung von Cyankalium in Wasser scheidet sich nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur schwarzbraunes Paracyan ab. Werden die Auflösungen beim Ausschlufs der Luft gekocht, so werden sie unter Entbindung von Ammoniak in ameisensaure Alkalien verwandelt.

Die Auflösungen der alkalischen Cyanmetalle, namentlich die des Cyankaliums, zersetzen sich mit den Salzen der eigentlichen Metalloxyde, und verwandeln diese in Cyanmetalle, welche in den meisten Fällen unlöslich sind, sich aber gewöhnlich durch Bildung von Cyandoppelverbindungen in einem Uebermaafs des Cyankaliums auflösen.

In den Auflösungen der Doppelverbindungen des Cyankaliums mit den Cyanverbindungen des Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Kupfers können durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelammonium die Metalle gar nicht oder bisweilen nur sehr unvollkommen und nach langer Zeit in Schwefelmetalle verwandelt werden, während aus den Verbindungen des Cyankaliums mit den Cyanverbindungen des Silbers, Quecksilbers, des Palladiums, des Cadmiums und anderer Metalle diese durch jene Reagentien als Schwefelverbindungen gefällt werden können. Aber auch bei diesen Cyandoppelverbindungen wird die Abscheidung des Metalls als Schwefelmetall durch Schwefelammonium verhindert oder doch verzögert, wenn man zu ihnen noch mehr Cyankalium hinzufügt, als in der Verbindung schon enthalten ist. Es ist dies namentlich bei den Verbindungen des Cyansilbers und des Cyanpalladiums der Fall.

Die Doppelverbindungen der Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle sind durch verdünnte Säuren weniger zersetzbar als die in ihnen enthaltenen alkalischen Cyanmetalle

selbst. Man kann sie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren in zwei Abtheilungen bringen.

In den Auflösungen der Cyandoppelverbindungen der ersten Abtheilung zersetzen verdünnte Säuren bei gewöhnlicher Temperatur das alkalische Cyanmetall, und entbinden daraus Cyanwasserstoffsäure, während die Cyanverbindung des eigentlichen Metalls in den meisten Fällen gefällt wird, da sie meistentheils in Wasser und in verdünnten Säuren nicht löslich ist. Nur in wenigen Fällen, wenn diese Cyanverbindung für sich auflöslich in Wasser ist, wie z. B. das Quecksilbercyanid, erfolgt keine Fällung. — Diese Cyandoppelverbindungen können giftig wirken, da aus dem in ihnen enthaltenen alkalischen Cyanmetall sich leicht Cyanwasserstoffsäure entwickelt.

Aus den Auflösungen der Cyandoppelverbindungen der zweiten Abtheilung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Säuren keine Cyanwasserstoffsäure entwickelt und kein Cyanmetall gefällt. Diese Cyandoppelverbindungen wirken, selbst in gröſseren Mengen, nicht giftig. — Zu dieser Abtheilung gehören namentlich die Doppelverbindungen des Cyankaliums mit dem Eisencyanür, dem Eisencyanid und dem Kobaltcyanid.

In den Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid werden durch Alkalihydrat, durch kohlensaures, phosphorsaures oder oxalsaures Alkali, so wie durch Schwefelammonium keine Niederschläge gebildet, und durch Stickstoffoxyd und Gerbsäure keine schwarze Färbungen erzeugt. Die Lösungen der beiden Salze geben mit den Auflösungen der meisten Metalloxydsalze unlösliche Niederschläge, welche meistentheils auch in verdünnten Säuren unlöslich oder sehr schwerlöslich sind, und wesentlich aus Eisencyanür oder aus Eisencyanid verbunden mit dem neu gebildeten Cyanmetalle bestehen, indem in beiden Reagentien bei der Zersetzung mit Metalloxydsalzen nur das Cyankalium zerlegt wird, und die Cyanverbindung des Eisens unzersetzt in die neue Verbindung übergeht.

Durch verdünnte Säuren werden die Lösungen des Kaliumeisencyanürs und des Kaliumeisencyanids (so wie die der ähnlichen Cyandoppelverbindungen) scheinbar nicht zersetzt. Es entsteht aber in der Lösung eine Verbindung von Eisencyanür und von Eisencyanid mit Cyanwasserstoffsäure, welche durch Zersetzung des Cyankaliums durch die verdünnte Säure gebildet wird. Durch Erhitzen beim Ausschluſs der Luft wird der gröſste Theil dieser Cyanwasserstoffsäure frei, und kann durch Destillation erhalten werden.

Läſst man die Lösung des Kaliumeisencyanürs mit einer verdünnten Säure versetzt beim Zutritt der Luft stehen, so bildet sich nach längerer Zeit ein geringer blauer Niederschlag von Berlinerblau, indem das Eisencyanür sich theilweis oxydirt. Schneller geschieht dies aus

dem oben angeführten Grunde beim Erhitzen. In der Lösung des Kaliumeisencyanids bildet sich auf diese Weise ein mehr grüner Niederschlag.

Um bei qualitativen Untersuchungen die Metalle zu erkennen, welche mit Cyan verbunden sind, ist es meistens nothwendig, das Cyan vorher zu entfernen. Dies kann nach einem der folgenden Verfahren ausgeführt werden.

Die verschiedenen Cyanmetalle, die einfachen sowohl als die Doppelverbindungen werden fast alle (das Kaliumkobaltcyanid nicht) durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser zersetzt. Es bildet sich Quecksilbercyanid und ein Oxyd der vorhandenen Metalle, welches letztere sich ausscheidet, wenn es in Wasser unlöslich ist und dann durch Filtriren von dem Quecksilbercyanid, dessen Verhalten S. 329 ausführlich angegeben ist, getrennt werden kann. Wird der ausgewaschene Rückstand geglüht, so verflüchtigt sich das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd, und die zurückbleibenden Oxyde können auf die gewöhnliche Weise untersucht werden.

Die Cyanmetalle, auch die Doppelverbindungen, werden sämmtlich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, bis die überschüssige Säure verflüchtigt ist, zersetzt. Der Rückstand enthält reine schwefelsaure Salze.

Auch durch schwaches Glühen der Cyanverbindungen, nachdem man sie mit Chlorammonium innig gemengt hat, bis der Ueberschufs des letztern verflüchtigt ist, findet eine vollständige Zersetzung statt. Cyankalium, entwässertes Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid werden schon durch einmalige Behandlung mit Chlorammonium vollständig in Chlormetalle verwandelt. In letzterem Falle bildet sich neben Chlorkalium ein mehr oder weniger basisches Eisenchlorid. Die Behandlung der Cyanverbindungen mit Chlorammonium ist besonders anzurathen, wenn man bei qualitativen Untersuchungen die Metalle erkennen will, die mit Cyan verbunden sind. — Schwefelsaures Ammoniak verhält sich gegen Cyanmetalle dem Chlorammonium ähnlich.

Durch Schmelzen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali werden die Cyanverbindungen vollständig zersetzt. Da aber hierbei die Oxydation des Kohlenstoffs unter einer Explosion vor sich gehen kann, so mufs man vorher das salpetersaure oder chlorsaure Kali mit der ungefähr zehnfachen Menge von kohlensaurem Natron zusammenreiben.

Die Gegenwart des Cyans läfst sich in den Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden durch Darstellung von Berlinerblau (S. 817) nachweisen. Aus den meisten andern Cyanverbindungen mufs man vorher eine Lösung von Cyankalium oder von Cyanwasserstoffsäure darstellen. Es kann dies entweder dadurch geschehen, dafs man sie in einem kleinen Porzellan-

tiegel mit kohlensaurem Kali-Natron schmelzt, und das gebildete Cyankalium durch Wasser auszieht, oder meistens auch auf die Weise, dafs man sie durch Kochen mit Quecksilberoxyd zersetzt, und aus der erhaltenen Lösung das Quecksilber nach Zusatz von Chlornatrium durch vorsichtiges Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelquecksilber abscheidet. — Bei dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bildet sich übrigens auch Cyankalium aus manchen Substanzen, die nicht als eigentliche Cyanverbindungen zu betrachten sind, so z. B. aus Harnstoff.

Die verschiedenen Cyanmetalle, die einfachen sowohl wie die Doppelverbindungen, verhalten sich bei erhöhter Temperatur verschieden. Die alkalischen Cyanmetalle, welche in ihren Auflösungen so leicht zersetzt werden, können im wasserfreien Zustande beim Ausschlufs der Luft die stärkste Glühhitze ertragen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Beim Zutritt der Luft erhitzt, werden sie zum Theil zu cyansauren Alkalien oxydirt.

Die Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle verhalten sich bei sehr erhöhter Temperatur beim Ausschlufs der Luft verschieden. Auch sind bei Anwesenheit von Wasser die Producte des Processes anders als bei gänzlicher Abwesenheit desselben.

Das Quecksilbercyanid verwandelt sich in Cyangas, in metallisches Quecksilber und in Paracyan, wie dies schon früher erörtert worden ist.

Cyansilber, Cyanzink und Kupfercyanür verlieren bei erhöhter Temperatur, gewöhnlich unter Lichterscheinung die Hälfte des Cyans, das gasförmig entweicht, während die ganze Menge der Metalle mit der anderen Hälfte des Cyans Paracyanmetalle bildet. Behandelt man diese mit Säuren, namentlich mit Salpetersäure, so wird das Metall aufgelöst, während das Paracyan als ein braunes Pulver zurückbleibt, das aber immer noch etwas von dem Metalle enthält.

Cyannickel, Cyankobalt und Cyaneisen (aus Wasserstoffeisencyanür) verwandeln sich durch Glühen in Gemenge von Paracyanmetallen und Kohlenmetallen.

Kalium-, Calcium- und Zinkeisencyanür, und höchst wahrscheinlich auch die Natrium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, werden durch starkes Erhitzen beim Ausschlufs der Luft so zersetzt, dafs die alkalischen Cyanmetalle oder die der alkalischen Erden, oder das Cyanzink unzersetzt bleiben, während das Cyaneisen in ihnen unter Stickstoffgasentwickelung sich in eine Kohlenverbindung (Carburet) verwandelt.

Das Kupfereisencyanür, Bleieisencyanür und das Berlinerblau geben Doppel-Paracyanüre, oder Gemenge derselben mit Carbureten (Rammelsberg).

Werden aber diese Cyanmetalle lange und anhaltend beim Zutritt der Luft geglüht, so oxydiren sich die anfangs gebildeten Paracyanüre, und die Metalle bleiben endlich oxydirt zurück.

Werden die Cyanmetalle in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, mit einem Ueberschufs von Kalihydrat gemengt, erhitzt, so entwickelt sich eine bedeutende, an dem Geruch leicht zu erkennende Menge von Ammoniak.

Die alkalischen Cyanmetalle, namentlich das Cyankalium, wirken bei erhöhter Temperatur als sehr starke Reductionsmittel. Das Cyankalium reducirt fast alle Oxyde und scheidet die Metalle daraus ab, während es sich in cyansaures Kali verwandelt. Auch die Schwefelmetalle werden, aber sehr oft nur zum Theil, in Metalle verwandelt, während Schwefelcyankalium gebildet wird. Man wendet daher das Cyankalium sehr häufig zu Reductionen von Metallen aus ihren Oxyden und Schwefelverbindungen an.

Wird eine so geringe Menge von Cyanwasserstoffsäure, dafs man deren Gegenwart nicht mit Sicherheit auf die S. 817 angeführte Weise, indem man nämlich Berlinerblau daraus darstellt, erkennen kann, mit einer geringen Menge von gelbem Schwefelammonium erwärmt, so wird letzteres entfärbt, und, indem es sich in Schwefelcyanammonium verwandelt, giebt es mit Eisenoxydauflösung eine blutrothe Färbung. Auf diese Weise entdeckt man ganz vortrefflich sehr kleine Mengen von Cyanwasserstoffsäure (Liebig). Es ist bei diesem Versuche nothwendig, ein gelb gefärbtes Schwefelammonium und nicht zu viel desselben anzuwenden, weil durch den Ueberschufs desselben in der Eisenoxydauflösung Schwefeleisen gefällt werden würde. Dies ist namentlich der Fall, wenn das Ganze durch gelindes Erwärmen nicht vollständig entfärbt worden ist.

Die freie Cyanwasserstoffsäure läfst sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch erkennen. Die untrüglichsten Mittel, sich sonst von der Gegenwart, so wie von dem im Wasser auflöslichen alkalischen Cyanmetallen zu überzeugen, ist die, das Cyan in ihnen, auf die Weise, wie es S. 817 gezeigt worden ist, in Berlinerblau oder in Schwefeleisencyanid (Eisenrhodanid) (S. 822) zu verwandeln. In allen anderen Cyanmetallen, in den einfachen sowohl wie in den Doppelverbindungen, kann man das Cyan am unzweideutigsten erkennen, wenn man sie mit kohlensaurem Alkali schmelzt.

Die Cyanwasserstoffsäure findet sich bisweilen mit organischen Substanzen verbunden, in welcher Verbindung sie gegen einige Reagentien ein anderes Verhalten zeigt, als in ihrer Auflösung in Wasser oder Weingeist. Das destillirte Wasser und Oel der Kirschlorbeerblätter, der bitteren Mandeln und anderer Vegetabilien enthalten eine bedeutende Menge von Cyanwasserstoffsäure und sind dadurh

starke Gifte. Sie zeigen einen lieblichen, der Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure nur entfernt ähnlichen Geruch, welcher durch Zusatz von Kalihydratauflösung nicht verschwindet, aber etwas modificirt wird. Das mit Alkali versetzte destillirte Wasser der bitteren Mandeln und der Kirschlorbeerblätter giebt mit einer Eisenauflösung, welche Eisenoxydul und Oxyd enthält, versetzt, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, eine blaue Fällung von Berlinerblau, wie die Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure (S. 817). Durch diesen Versuch überzeugt man sich mit Sicherheit von der Gegenwart der Cyanwasserstoffsäure in dem Wasser. Mit anderen Reagentien, namentlich mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt es dagegen nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag, oder vielmehr nur eine geringe Trübung von Cyansilber, welche aber lange nicht der bedeutenden Quantität von Cyanwasserstoffsäure entspricht, welche in dem Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser enthalten ist. Um die ganze Menge derselben in Cyansilber zu verwandeln, mufs man zu dem zu prüfenden Wasser, nachdem man die salpetersaure Silberoxydauflösung hinzugefügt hat, etwas Ammoniak setzen, wodurch die unbedeutende Trübung, welche von der geringen Menge des sich ausscheidenden Cyansilbers herrührt, verschwindet. Uebersättigt man nun sofort das Ganze durch verdünnte Salpetersäure, so scheidet sich die ganze Menge der Cyanwasserstoffsäure als Cyansilber aus, und man erhält gewöhnlich eine nicht unbedeutende Fällung. Man mufs hierbei aber genau so verfahren, wie angegeben ist.

Sind die destillirten Wässer der bitteren Mandeln und der Kirschlorbeerblätter von ihrem Gehalte an Cyanwasserstoffsäure befreit worden, wodurch sie den Geruch noch nicht verloren haben, so geben sie mit Eisenoxyduloxydauflösung kein Berlinerblau, und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung durch das so eben angeführte Verfahren kein Cyansilber.

Ist Cyanwasserstoffsäure im freien Zustande mit einer sehr grofsen Menge organischer Substanzen gemengt, wie dies der Fall ist, wenn organische Körper durch diese Säure vergiftet sind, so erkennt man sie, wenn sie nicht in zu geringer Menge zugegen ist, an dem Geruch. Dieser kann aber täuschen, und es ist durchaus nothwendig, die Säure zu isoliren. Man destillirt deshalb, nachdem man zu dem Ganzen Weingeist hinzugefügt hat, dasselbe am besten vorsichtig bei guter Abkühlung im Wasserbade, wodurch die Cyanwasserstoffsäure mit den Weingeistdämpfen sich verflüchtigt. Da die zu untersuchende Substanz alkalisch sein kann, so übersättigt man das Ganze vor der Destillation mit Phosphorsäure oder Weinsteinsäure. Man vermeidet verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, weil diese die Zersetzung eines Theils der Cyanwasserstoffsäure verursachen können.

In dem Destillate erkennt man die Gegenwart der Cyanwasserstoffsäure durch die oben angeführten Reagentien, am besten und sichersten wohl, indem man sie aus einem Theile des Destillats durch Eisenoxyduloxydauflösung als Berlinerblau abscheidet.

LXIII. Wasserstoff. H.

Der Wasserstoff ist ein farbloses geruchloses Gas, das jedoch gewöhnlich durch geringe Beimengungen einen mehr oder minder unangenehmen Geruch erhält, und in keinem anderen, als in dem gasförmigen Zustande dargestellt werden kann. Es kann angezündet werden, und brennt dann, wenn es rein ist, mit einer Flamme, die bei hellem Tageslicht kaum sichtbar ist. Hält man einen kalten Körper, z. B. einen Glascylinder, über der Flamme des Wasserstoffgases, so schlägt sich auf den Wänden desselben Wasserdampf nieder. Ist die Flamme des Wasserstoffgases leuchtender, und weifslich, bläulich, oder grünlich gefärbt, so ist das Wasserstoffgas nicht rein, sondern mit gasförmigen Wasserstoffverbindungen verunreinigt. Bisweilen steigt dann aus der Flamme des Gases ein weifser Rauch empor; dies ist namentlich der Fall, wenn das Gas mit Antimonwasserstoffgas (S. 422), oder Arsenikwasserstoffgas (S. 548) gemengt war. — Das Wasserstoffgas ist von allen bekannten Gasarten das leichteste, es hat das specifische Gewicht 0,06926.

Wenn das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge angezündet wird, so verbrennt es mit einem sehr starken Knall, der um so gröfser ist, je mehr das Gasgemenge sich dem Verhältnisse nähert, dafs es dem Volumen nach zwei Drittel vom Wasserstoffgas und ein Drittel vom Sauerstoffgas enthält.

Das Oxyd des Wasserstoffs, das beim Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas sich erzeugt, ist das Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd. HO_2.

Das Wasserstoffsuperoxyd, erhalten durch Verdampfen einer wässerigen Auflösung desselben im luftverdünnten Raume, ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,453,* die einen eigenthümlichen widrigen Geschmack besitzt und alle Pflanzenfarben bleicht und zerstört. Es wird durch dieselben Körper zersetzt, welche eine verdünnte wässerige Lösung zersetzen, aber schneller als diese und häufig unter Feuererscheinung.

Eine verdünnte Auflösung des Wasserstoffsuperoxyds verhält sich folgendermaafsen:

Beim Kochen wird sie allmälig unter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt.

Die fein zertheilten edlen Metalle und verschiedene andere Stoffe bewirken eine Entwickelung von Sauerstoffgas, ohne selbst oxydirt zu werden; die Oxyde dieser Metalle zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, indem sie dabei zu Metall reducirt werden.

Barytwasser bringt einen krystallinischen Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat hervor, der aber durch einen Ueberschufs des Wasserstoffsuperoxyds allmälig unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt wird, das Wasserstoffsuperoxyd geht in Wasser über und das Baryumsuperoxyd in Barythydrat. Aehnlich verhalten sich Strontian- und Kalkwasser.

In einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht ein Niederschlag von Bleisuperoxyd, welches sich aber mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wie das Baryumsuperoxyd, aber schneller als dieses. Aehnlich wie Bleisuperoxyd verhalten sich Mangansuperoxyd und mehrere andere Superoxyde.

In einer sauren Auflösung werden Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff unter Bildung von Jod, Brom und Chlor oder unterchlorichter Säure zersetzt, und Eisenoxydul, Kupferoxydul und Quecksilberoxydul in Oxyde übergeführt.

In einer alkalischen Lösung wird freies Jod in Jodmetall übergeführt unter Entwickelung von Sauerstoff, und unterchlorichtsaures Natron in Chlornatrium, schweflichte Säure und Chromoxyd werden aber zu Schwefelsäure und Chromsäure oxydirt.

Jodkalium wird durch Wasserstoffsuperoxyd, wenn dieses frei ist von Säuren, nicht verändert; nach Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder basisch essigsaurem Bleioxyd scheidet sich aber Jod aus, und hinzugefügter Stärkekleister wird blau.

Uebermangansaures Kali wird entfärbt; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure bildet sich schwefelsaures Manganoxydul.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von chromsaurem Kali wird zuerst blau (S. 545) und nimmt dann allmälig eine grüne Farbe an, indem schwefelsaures Chromoxyd gebildet wird.

Ozon zersetzt Wasserstoffsuperoxyd, es bildet sich Wasser und Sauerstoff.

Indigolösung wird langsam entfärbt, rascher nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul, und eine durch vorsichtigen Zusatz von mehrfach Schwefelkalium genau entfärbte Indigolösung wird durch allmäliges Zufügen von Wasserstoffsuperoxyd zuerst gebläut und dann wieder entfärbt. Auch andere organische Farbstoffe, wie Lackmus, werden langsam gebleicht.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann also, auch in sehr geringer Menge, durch sein Verhalten gegen übermangansaures Kali und gegen Jodkalium nach Zusatz von Stärkekleister und schwefelsaurem Eisenoxydul oder essigsaurem Bleioxyd nachgewiesen werden.

Wasserstoff und Kohle bilden Verbindungen, welche fest, flüssig und gasförmig sein können. Von den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle bilden sich bei mehreren chemischen Processen besonders zwei, das leichte und das schwere Kohlenwasserstoffgas.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas, Grubengas) CH^2, brennt, wenn es rein ist, angezündet mit gelber Flamme, die an den Rändern blau ist, und nicht stark leuchtet. Es hat das specifische Gewicht 0,55. Ist es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, so verpufft es, wenn es angezündet wird. Durch stark glühende Röhren geleitet, wird es unter Absetzung von Kohle in Wasserstoffgas verwandelt, wobei sein Volumen verdoppelt wird. Ist das Gas rein, so zeigt es keinen bestimmten Geruch. Der Gesundheit ist es nicht anders schädlich, als dafs es die Respiration nicht zu unterhalten vermag. Es zeigt weder basische, noch saure Eigenschaften, verbindet sich nicht mit Basen und verändert aufgelöste Metalloxydsalze nicht. Von Wasser wird es nur in aufserordentlich geringer Menge aufgelöst.

Mit Chlorgas gemengt, verbindet es sich mit demselben nicht, sondern wird bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht in Chlorwasserstoffsäure und in Kohlensäure verwandelt. Im Finstern geschieht diese Umwandlung erst nach sehr langer Zeit. Wird das Gemenge unmittelbar nach der Mengung mit einem brennenden Körper angezündet, so brennt es mit einer rothen rufsenden Flamme, und mit Absetzung von Kohle.

Leitet man das Gas über bis zum Rothglühen erhitztes Eisenoxyd, so geht dieses in schwarzes Eisenoxydul übrig, Manganoxydoxydul wird bei gleicher Behandlung zu Manganoxydul, Kupferoxyd, Wismuthoxyd und Kobaltoxyd werden zu Metall, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd.

Das schwere Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas, Elaylgas), CH, brennt, wenn es angezündet wird, mit einer stark leuchtenden gelben rufsenden Flamme. Es hat das specifische Gewicht 0,97. Durch sehr starken Druck und Erkältung kann es zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, verpufft es mit sehr grofser Heftigkeit, wenn es angezündet wird. Durch stark glühende Röhren geleitet, wird es unter Absatz von Kohle zuerst in leichtes Kohlenwasserstoff-

gas, und bei noch stärkerer Hitze endlich in Wasserstoffgas verwandelt. Ist das Gas rein, so hat es einen unangenehmen Geruch; häufig riecht es aber nach Aether, in welchem Fall es Aetherdampf enthält. Es hat weder basische noch saure Eigenschaften, und bringt daher in Metalloxydauflösungen keine Veränderung hervor. Von Wasser wird es in einem geringen Maafse aufgelöst; Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele absorbiren mehr davon. Von wasserfreier Schwefelsäure wird es absorbirt und bildet damit eine krystallisirte Verbindung, wenn das Ganze äufserlich gut abgekühlt wird. Auch wasserhaltige concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Gas, doch nur in geringer Menge, wenn es rein ist.

Das schwere Kohlenwasserstoffgas vereinigt sich mit Chlorgas zu einem farblosen ölartigen Körper von einem eigenthümlichen ätherartigen Geruch und süfslich aromatischem Geschmack (Elaylchlorür). Diese Verbindung entsteht sowohl im Sonnenlichte als auch im Dunkeln. Ein schnell bereitetes Gemenge von einem Volumen des Gases und zwei Volumen Chlorgas durch einen brennenden Körper entzündet, brennt mit dunkelrother Flamme unter Absetzung von Kohle, wie das leichte Kohlenwasserstoffgas unter ähnlichen Umständen. Antimonsuperchlorid ($SbCl^5$) absorbirt das Gas, wobei Elaylchlorür und Antimonchlorid ($SbCl^3$) entstehen.

Leitet man das Gas über erhitzte leicht reducirbare Metalloxyde, so werden dieselben reducirt, während sich Wasser und Kohlensäure bilden, Kohle sich aber nicht absetzt, wenn die Temperatur bei dem Versuche nicht zu stark erhöht wird.

Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindung mit Kohle allein, oder mit Kohle und Stickstoff, bilden die grofse Reihe der organischen Substanzen, die sich in chemischer Beziehung von den unorganischen Körpern besonders dadurch unterscheiden, dafs, wenn sie nicht flüchtig sind, sie sich durch erhöhte Temperatur beim Ausschlufs der Luft zersetzen, und aufser flüchtigen Destillationsproducten, einen schwarz gefärbten Rückstand hinterlassen, der, wenn nicht feuerbeständige unorganische Substanzen mit dem organischen Körper verbunden waren, wesentlich aus Kohle von der schwarzen Modification besteht.

Von allen organischen Substanzen haben hinsichtlich ihrer Eigenschaften gewisse organische stickstofffreie Säuren die meiste Aehnlichkeit mit den unorganischen Körpern, namentlich mit den unorganischen Säuren. Einige von diesen organischen Säuren werden bei analytischen Untersuchungen besonders häufig benutzt, und deren Verhalten gegen Reagentien soll im Folgenden angeführt werden.

Weinsteinsäure. $C^4H^2O^5$.

Im wasserhaltigen Zustande krystallisirt die Weinsteinsäure in grofsen Krystallen, die an der Luft sich nicht verändern, und ihren Wassergehalt nicht verlieren. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich; auch in Alkohol löst sie sich leicht.

Die Auflösung des übermangansauren Kali's wird durch Weinsteinsäure nach kurzer Zeit entfärbt (S. 241). — In der Auflösung des sauren chromsauren Kali's wird die Chromsäure sehr bald zu Chromoxyd reducirt, das aber nicht durch einen Ueberschufs von Ammoniak gefällt werden kann.

Die Weinsteinsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im neutralen Zustande weit auflöslicher sind, als im sauren. Die sauren alkalischen Salze werden durch mehr hinzugesetzte Weinsteinsäure oder Essigsäure nicht viel löslicher, wohl aber werden sie durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, und selbst durch Oxalsäure aufgelöst. Die Verbindungen der Weinsteinsäure mit den alkalischen Erden sind unlöslich oder schwerlöslich, werden aber durch einen Ueberschufs von Weinsteinsäure leicht gelöst. Dasselbe findet auch bei den Verbindungen mit den meisten Metalloxyden statt; nur mit den Metalloxyden, die sehr schwache Basen sind, bildet die Weinsteinsäure sehr leicht auflösliche, zerfliefsliche Salze.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, das für dieselben sehr charakteristisch ist, ist schon S. 183 erörtert worden. Zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure passen übrigens Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali nicht gut, da durch eine kleine überschüssige Quantität von diesen keine Fällung von saurem weinsteinsaurem Kali entsteht. Am besten eignen sich zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösungen von Chlorkalium, von salpetersaurem und von neutralem schwefelsaurem Kali, durch welche man, wenn auch ein Uebermaafs derselben zur Auflösung der Weinsteinsäure hinzugefügt wird, doch einen Absatz von saurem weinsteinsaurem Kali erhält, wenn nicht die Menge der Flüssigkeit dadurch so vermehrt wird, dafs das entstandene saure weinsteinsaure Kali aufgelöst wird.

Wird in einer Lösung von Weinsteinsäure auch nur sehr wenig Borsäure gelöst, so werden mit einer solchen Säure keine krystallinische Niederschläge von saurem weinsteinsaurem Kali gebildet, wenn eine Lösung von Chlorkalium hinzugefügt wird. Der sogenannte Boraxweinstein, welcher aus Borax und saurem weinsteinsaurem Kali bereitet worden ist, giebt mit kleinen Mengen von Säuren versetzt, keinen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali, nur durch

Hinzufügung von Weinsteinsäure kann dasselbe darin erzeugt werden; aus der Art von Boraxweinstein, welcher aus saurem weinsteinsaurem Kali und Borsäure bereitet worden ist, scheiden kleine Mengen von Säuren, und selbst Weinsteinsäure kein schwerlösliches saures weinsteinsaures Kali ab.

Eine Auflösung von Chlorcalcium, oder von einem anderen auflöslichen Kalkerdesalze, bringt in der Auflösung der Weinsteinsäure keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen, hervor. Wird die Säure indessen durch eine Base, z. B. durch Ammoniak, gesättigt, so entsteht eine starke weifse Fällung von weinsteinsaurer Kalkerde. — Kalkwasser in solcher Menge zu einer geringen Menge von Weinsteinsäure gesetzt, dafs ersteres vorwaltet und das Lackmuspapier dadurch gebläut wird, bringt sogleich bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde hervor, der sich in einer geringen Menge einer Auflösung von Chlorammonium, aber nicht in reinem Ammoniak, vollständig auflöst. Auch wenn das Kalkwasser mit einem gleichen Volumen von Wasser verdünnt worden ist, entstehen diese Erscheinungen. Wenn indessen das Kalkwasser nicht vorwaltet, und Lackmuspapier, wenn auch nur schwach, geröthet wird, so erfolgt keine Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Weinsteinsäure und darauf Kalihydratlösung gesetzt, so wird bei einem geringen Zusatz der Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur weinsteinsaure Kalkerde gefällt, aber durch einen Ueberschufs derselben wird dieselbe vollständig aufgelöst; die Flüssigkeit bleibt klar. Wird sie indessen dann erhitzt, so trübt sie sich stark, durch Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde, und bei bedeutenden Mengen kann die Flüssigkeit durch Kochen zu einer Gallerte erstarren. Nach dem Erkalten verschwindet der Niederschlag vollständig, und die Flüssigkeit ist so klar, wie vor dem Erhitzen. Man kann diese Erscheinung mit derselben Flüssigkeit so oft wiederholen, wie man will. Es ist zu diesem Versuche aber nothwendig, dafs die Kalihydratlösung mit nicht zu vielem kohlensaurem Kali verunreinigt sei.

Wird eine Auflösung von Weinsteinsäure mit einer Auflösung eines Eisenoxydulsalzes versetzt, so kann aus dieser, vermittelst Ammoniaks oder anderer auflöslicher reiner oder kohlensaurer Basen, das Eisenoxyd nicht gefällt werden; die Auflösung bleibt vollkommen klar. Es entsteht nur dann darin ein Niederschlag von Eisenoxyd, wenn man die nicht-flüchtige organische Säure in nicht gehöriger Menge hinzugefügt hat. Ebenso wird durch die Gegenwart der Weinsteinsäure die Fällung der Thonerde und sehr vieler Metalloxyde vermittelst Alkalien verhindert; nur gehört dazu eine gröfsere

Menge der Weinsteinsäure, als zur Verhinderung der Fällung des Eisenoxyds nöthig ist. Andere nicht flüchtige organische Säuren, wie Citronensäure, verhalten sich ähnlich wie die Weinsteinsäure. Die Gegenwart der Metalloxyde, wenn in ihren Auflösungen nicht-flüchtige organische Säuren enthalten sind, kann vorzüglich nur durch Schwefelwasserstoff, oder nach Sättigung der Auflösung vermittelst Ammoniaks, durch Schwefelammonium erkannt werden. Um die Gegenwart der Thonerde oder anderer Basen, welche durch Schwefelammonium aus ihren Lösungen nicht als unlösliche Schwefelmetalle gefällt werden, unter diesen Umständen zu finden, mufs die Auflösung abgedampft, und um die organische Säure zu zerstören, die abgedampfte Masse geglüht werden.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt in einer Auflösung von Weinsteinsäure sogleich einen starken Niederschlag von weinsteinsaurem Bleioxyd, der auch in sehr vielem Wasser nicht auflöslich ist. Durch hinzugesetztes Ammoniak wird er leicht und vollständig gelöst.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird eine Auflösung von Weinsteinsäure nicht eher getrübt, als bis so viel Ammoniak hinzugefügt worden ist, dafs die Säure sich gesättigt hat. Dann entsteht ein weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd. In einem Ueberschufs von Ammoniak ist derselbe leicht löslich. Durch eine Auflösung von neutralem weinsteinsaurem Kali entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd, der durch Kochen vollständig zu metallischem Silber reducirt wird, was bei der durch weinsteinsaures Ammoniak erzeugten Fällung nicht in diesem Maafse der Fall ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sogleich durch Weinsteinsäureauflösung ein weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Quecksilberoxydul bewirkt.

Freie Weinsteinsäure reducirt eine Goldchloridauflösung nicht, auch selbst nicht durch Kochen. Durch sehr langes Stehen wird nur eine unbedeutende Menge Gold von gelber Farbe abgeschieden. Wenn indessen ein Ueberschufs von Kalihydratauflösung hinzugefügt wird, so wird das Gold als ein schwarzer, fein zertheilter Niederschlag von Goldoxydul gefällt. Es geschieht dies langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell aber beim Erhitzen. Durch langes Kochen wird das gefällte Goldoxydul gröfstentheils in metallisches Gold verwandelt.

Uebergiefst man die Krystalle der Weinsteinsäure, oder eines weinsteinsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt selbst nach langer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung. Die Schwefelsäure löst endlich die Weinsteinsäure auf, bleibt aber

farblos. Durch Erhitzen wird indessen die Schwefelsäure sogleich gebräunt, und endlich unter Entwickelung von schweflichter Säure ganz dunkelschwarz gefärbt.

Wird Weinsteinsäure zu einer heifsen concentrirten Lösung von gewöhnlichem Borax gesetzt, so scheidet sich nach längerer Zeit Borsäure aus, aber die Menge derselben ist äufserst gering, wenn zu wenig oder wenn zu viel Weinsteinsäure hinzugefügt wird. Am meisten Borsäure wird ausgeschieden, wenn ein Atomgewicht des Borax mit drei Atomgewichten Weinsteinsäure versetzt werden. Die Auflösung des Borax in Weinsteinsäure mit Alkohol versetzt ertheilt demselben nicht die Eigenschaft mit grüner Flamme zu brennen.

Wird Weinsteinsäure erhitzt, so schmilzt sie bei der ersten Einwirkung der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerer Hitze sich bräunt, und endlich unter Ausstofsung sehr stechender Dämpfe sich verkohlt. Der Geruch der stechenden Dämpfe ist dem sehr ähnlich, der bei Erhitzung des Zuckers entsteht. Die Menge der Kohle, welche zurückbleibt, ist bedeutend. Mehrere weinsteinsauren Salze, welche ein Metalloxyd zur Base haben, entwickeln beim Erhitzen ebenfalls einen Geruch nach gebranntem Zucker, doch ist dieser weit schwächer, als der, welcher durch Erhitzung der Säure entsteht. Beim Erhitzen der alkalischen Salze der Weinsteinsäure kann der Geruch nach gebranntem Zucker nicht bemerkt werden.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, und selbst das der weinsteinsauren Kalkerde gegen Kalihydratauflösung zeichnet also die Weinsteinsäure besonders aus. Auch der eigenthümliche Geruch, der bei Zerstörung dieser Säure durch Erhitzen entsteht, ist für sie charakteristisch.

Essigsäure. $C^4H^3O^3$.

Die Essigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im concentrirten Zustande einen sehr stechenden Geruch hat. Mit der zu ihrem Bestehen nöthigen Menge Wasser verbunden, krystallisirt sie bei niedriger Temperatur. In Alkohol löst sie sich auf; sie ist vollständig flüchtig. Die Dämpfe der concentrirten Säure haben einen stechenden Geruch und brennen angezündet mit blauer Flamme.

Die Auflösung des übermangansauren Kali's wird durch Essigsäure nicht entfärbt, wenn sie rein ist. Enthält sie aber Chlorwasserstoffsäure oder enthält die Auflösung Chlorkalium, so kann entweder eine gänzliche Entfärbung stattfinden, oder die Uebermangansäure bis zu Manganoxyd reducirt werden. — Die Auflösung des sauren chromsauren Kali's wird durch Essigsäure nicht verändert, und die Chromsäure nicht zu Chromoxyd reducirt, auch nicht wenn das Ganze gekocht wird.

Die Essigsäure bildet mit den meisten Basen Salze, welche in Wasser und auch in Alkohol auflöslich sind. Auch das essigsaure Bleioxyd ist in Alkohol löslich. Nur sehr wenige neutrale essigsaure Salze sind schwerlöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch freie Essigsäure nicht getrübt, wenn dieselbe etwas verdünnt ist. In concentrirter Essigsäure entsteht ein Niederschlag, der aber bedeutender wird, wenn die freie Säure auch nur zum Theil mit Ammoniak gesättigt wird. Wird sie vollständig damit gesättigt, oder wendet man die Auflösung eines neutralen essigsauren Salzes an, so wird der Niederschlag noch weit bedeutender. Die Fällung des essigsauren Silberoxyds ist krystallinisch; sie löst sich durch vieles Wasser und durch Erhitzen auf, beim Erkalten der Flüssigkeit indessen krystallisirt sie wieder heraus. In mehr hinzugefügtem Ammoniak ist sie auflöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Essigsäure sogleich einen krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul hervor, der durch Erhitzen der Flüssigkeit sich auflöst, beim Erkalten aber wieder aus derselben herauskrystallisirt. Durch Erhitzen wird ein sehr geringer Theil des Quecksilbers metallisch ausgeschieden, und färbt den Niederschlag etwas graulich. Die Essigsäure giebt, selbst noch ziemlich verdünnt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine krystallinische Fällung. Durch Vermischen von Auflösungen neutraler essigsaurer Salze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sich der Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul noch vollständiger. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und von Quecksilberchlorid erzeugen in Essigsäure keine Fällungen. Auch in Lösungen neutraler essigsaurer Salze wird durch diese Reagentien kein Niederschlag bewirkt.

Aus einer Goldchloridauflösung wird durch Essigsäure und durch Auflösungen neutraler essigsaurer Salze Gold nicht reducirt, selbst nicht wenn das Ganze erhitzt wird. Setzt man aber einen Ueberschufs von Kalihydratauflösung hinzu, so entsteht nach einiger Zeit eine schwarze Fällung von Goldoxydul.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in Essigsäure keine sichtliche Veränderung hervor. Wird indessen die Säure durch Ammoniak gesättigt, oder der Sättigung nur nahe gebracht, so wird die Flüssigkeit ziemlich intensiv blutroth gefärbt. Dasselbe geschieht, wenn Auflösungen neutraler essigsaurer Salze mit einer neutralen Eisenoxydauflösung vermischt werden. Freie Säuren, doch nicht Essigsäure, zerstören diese blutrothe Farbe, und bringen die gelbliche der Eisenoxydauflösung wieder hervor. Durch Ueberschufs von Ammoniak wird der ganze Gehalt an Eisenoxyd voll-

ständig aus der Auflösung gefällt. — Das Verhalten der Essigsäure gegen Eisenoxydauflösungen ist für dieselbe besonders charakteristisch. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs manche basische Eisenoxydauflösungen, namentlich die des basischen Eisenchlorids, eine rothe Farbe besitzen, die Aehnlichkeit mit der des essigsauren Eisenoxyds hat. Auf die Aehnlichkeit mit dem Eisenrhodanid ist schon S. 252 hingewiesen worden.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus essigsauren Salzen, besonders beim Erhitzen, Essigsäure, welche durch den Geruch erkannt werden kann. Die Säure färbt sich dabei durch Erhitzen nicht.

Die essigsauren Salze werden durch Erhitzen zerstört; die Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, verwandeln sich durch schnelles Erhitzen in kohlensaure Salze, gemengt mit Kohle. Essigsaure Salze, mit Metalloxyden zur Base, hinterlassen sehr häufig regulinisches Metall mit Kohle gemengt, oder das Oxyd, wenn es nicht leicht reducirt werden kann, bleibt als solches mit Kohle gemengt zurück.

Die Essigsäure zeichnet sich also im freien Zustande durch ihren Geruch und ihre Flüchtigkeit aus; in den Auflösungen ihrer Salze durch das Verhalten gegen Eisenoxydauflösungen, und in den festen Salzen durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Oxalsäure (Kleesäure). $\ddot{C}^2O^3$.

Die wasserhaltige Oxalsäure bildet Krystalle, die in warmer Luft ⅔ ihres Krystallwassers verlieren und zerfallen. Wasserfrei ist sie noch nicht dargestellt worden. Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer, ist in Wasser leicht, doch in kaltem Wasser nicht in sehr grofser Menge löslich; von kochendem Wasser wird sie indessen weit leichter gelöst. Beim Uebergiefsen der Krystalle mit Wasser bemerkt man gewöhnlich während des Auflösens ein Knistern. Die Auflösung der Säure ist stark sauer. Auch in Alkohol ist die Oxalsäure löslich.

Beim Erhitzen der Oxalsäure verflüchtigt sich ein Theil derselben unzersetzt, ein anderer Theil verwandelt sich in ein Gasgemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas; es bildet sich hierbei auch eine geringe Menge von Formylsäure. Wird die verwitterte Säure einer Sublimation unterworfen, so sublimirt sich ein grofser Theil derselben unzersetzt, besonders wenn die Temperatur nicht über 150° C. steigt.

Die Oxalsäure bildet mit den meisten Basen, namentlich mit den starken, unlösliche oder sehr schwerlösliche neutrale und saure Salze. Auch die Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkalien, namentlich mit dem Natron, sind schwerlöslich, und um so schwerer löslich, je saurer sie sind. Nur die Verbindungen der Oxalsäure mit schwachen Basen, wie mit Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd und Zinnoxyd sind

leicht löslich. — Das Verhalten der Salze der meisten Basen gegen Auflösungen von Oxalsäure und gegen die Auflösung des sauren oxalsauren Kali's ist im Vorhergehenden bei den verschiedenen Basen umständlich erwähnt worden, weshalb hier darauf zurückgewiesen werden mufs.

Von allen oxalsauren Verbindungen ist wohl die oxalsaure Kalkerde die in Wasser unlöslichste. Man kann daher die kleinste Spur von Oxalsäure in einer neutralen Auflösung entdecken, wenn man etwas von einer Auflösung von Chlorcalcium oder von einem anderen Kalkerdesalze hinzufügt. Es entsteht dann ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der, wenn die Menge der aufgelösten Oxalsäure äufserst gering ist, sich oft erst nach einiger Zeit, und leichter durch Erwärmen vollständig absondert. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure ist dieser Niederschlag zwar auflöslich, es gehört indessen zur Auflösung eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von freier Säure. In freier Oxalsäure, Essigsäure und anderen organischen Säuren ist die oxalsaure Kalkerde bei weitem weniger auflöslich, fast unlöslich. Deshalb wird schon durch freie Oxalsäure in der Auflösung neutraler Kalkerdesalze, selbst der schwerlöslichen schwefelsauren Kalkerde, eine Fällung von oxalsaurer Kalkerde, wenn auch nicht sofort, doch nach sehr kurzer Zeit, bewirkt, und fast die ganze Menge derselben niedergeschlagen (S. 199). Eben so entsteht sogleich in einer Auflösung von Oxalsäure ein Niederschlag durch Kalkwasser, auch wenn dieses noch lange nicht im Ueberschufs angewandt ist, und die Auflösung noch sehr stark sauer reagirt. — Die oxalsaure Kalkerde ist in Auflösungen von Chlorammonium und von anderen ammoniakalischen Salzen bei gewöhnlicher Tempenicht auflöslich; durch Erhitzen wird sie in einem sehr geringen Grade zersetzt. In der filtrirten Flüssigkeit erhält man zwar durch Ammoniak keine Trübung, aber dann durch Hinzufügung von Oxalsäure einen geringen Niederschlag.

Die oxalsaure Baryterde ist beim Erhitzen in einer Lösung von Chlorammonium ziemlich löslich, und eine kleine Menge des Salzes kann gänzlich gelöst werden. — Oxalsaure Strontianerde verhält sich gegen eine Lösung von Chlorammonium ähnlich wie oxalsaure Baryterde, nur ist sie in einem bei weitem minderen Grade darin löslich.

Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydauflösung gesetzt, und fügt man darauf ein Uebermaafs von Ammoniak hinzu, so scheidet sich alles Eisenoxyd vollständig aus, gerade so, wie dies immer geschieht, wenn Eisenoxyd durch Ammoniak aus Auflösungen in Säuren gefällt wird, welche im reinen Zustande flüchtig sind. Wird indessen statt des reinen Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Kali

im Uebermaafse hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit klar und von rother Farbe, und erst nach sehr langer Zeit bildet sich durch kohlensaures Kali eine Fällung, während indessen der gröfste Theil des Eisenoxyds aufgelöst bleibt. Durch Kochen schlägt sich das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig nieder. — Durch kohlensaures Natron im Uebermaafse wird im Anfange das Eisenoxyd aus einer Auflösung, die Oxalsäure enthält, ebenfalls nicht gefällt, doch trübt sie sich früher, als unter ähnlichen Umständen durch kohlensaures Ammoniak und Kali. Der Niederschlag ist indessen nicht reines Eisenoxyd; er ist schwerer und von mehr gelblicher Farbe. Durch Kochen wird das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig gefällt.

Wird gepulvertes Mangansuperoxyd mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übergossen, so entwickelt sich nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäuregas unter Brausen. Uebergiefst man es mit concentrirten Auflösungen von sauren oxalsauren Salzen, so entwickeln diese ebenfalls Kohlensäuregas unter Brausen; bei den neutralen oxalsauren Salzen geschieht dies aber erst, wenn etwas freie Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird. — Aehnlich wie Mangansuperoxyd verhält sich Bleisuperoxyd.

Wenn man krystallisirte Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure mäfsig erwärmt, und zwar die letzteren mit mehr Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base erfordert wird, so findet eine rasche Gasentwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas unter Brausen statt. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so brennt das entweichende Gas an der Mündung mit der blauen Flamme des Kohlenoxydgases, wenn man es anzündet. Die nach dem Erwärmen der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibende Flüssigkeit ist nicht gefärbt; hat sie aber eine schwarze oder braune Farbe erhalten, so war die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz nicht rein, sondern enthielt eine organische Substanz, z. B. Weinsteinsäure. Wenn diese in gröfserer Menge vorhanden ist, so bemerkt man auch in den meisten Fällen beim längeren Erhitzen mit Schwefelsäure einen Geruch nach schweflichter Säure.

Durch Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt, aber auf verschiedene Weise. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Verbindungen, während Kohlenoxydgas entweicht. Das als Rückstand bleibende kohlensaure Salz ist nie von rein weifser Farbe; es hat immer, wenn auch das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit war, eine grauliche, oft fast schwärzliche Farbe. Löst man das rückständige

kohlensaure Salz in einer Säure auf, so bleibt eine sehr geringe Menge schwarzer Kohle ungelöst zurück. — Wird bei dem Glühen der oxa-sauren Kalkerde eine stärkere Hitze angewandt, so verliert die als Rückstand bleibende kohlensaure Kalkerde einen Theil ihrer Kohlensäure.

Obgleich also die farblosen oxalsauren Salze durch Glühen beim Ausschlufs der Luft nicht vollkommen weifs bleiben, so lassen sie sich dennoch dadurch von anderen farblosen organischen Salzen unterscheiden, welche beim Erhitzen eine bei weitem gröfsere Menge von Kohle abscheiden, und eine tief schwarze Farbe erhalten.

Die sauren Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien und alkalischen Erden verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Salze, während ein Gemenge von vielem Kohlenoxydgas mit wenig Kohlensäuregas entweicht. Es bildet sich hierbei auch etwas Formylsäure.

Das neutrale oxalsaure Ammoniak giebt beim Erhitzen, aufser Wasser, Ammoniak, kohlensaures Ammoniuk, Kohlenoxydgas, Cyangas, noch einen besonderen Körper, das Oxamid, welcher flüchtig und in Wasser nur wenig auflöslich ist. — Wird saures oxalsaures Ammoniak bei einer Temperatur von 225° erhitzt, so verwandelt es sich gröfstentheils in Oxaminsäure (oxalsaures Oxamid).

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Basen, die sich entweder gar nicht mit Kohlensäure verbinden können, oder deren kohlensaure Verbindungen durch Glühen sehr leicht ihre Kohlensäure verlieren, werden durch Glühen so zersetzt, dafs die Basen allein zurückbleiben, während gleiche Volume von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entweichen. Beide Gasarten werden aber nicht zu gleicher Zeit entwickelt, das meiste Kohlenoxydgas entweicht gewöhnlich schon, wenn die Base, besonders wenn diese zu den etwas stärkeren gehört, noch mit Kohlensäure verbunden ist. Von dieser Art sind die Verbindungen der Oxalsäure mit der Talkerde, der Thonerde, dem Manganoxydul, dem Chromoxyd, der Titansäure u. s. w.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche durch Kohlenoxyd reducirt werden, zersetzen sich beim Glühen auf die Weise, dafs regulinisches Metall zurückbleibt, während nur Kohlensäuregas entweicht. Dies ist der Fall bei den Verbindungen der Oxalsäure mit dem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Doch ist in den meisten Fällen diese Zersetzung von Nebenproducten begleitet, namentlich bei den Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Eisens. Das oxalsaure Bleioxyd giebt bei gelinder Erhitzung (bei 200° C.) Bleisuboxyd (Pb^2O) und ein Gemenge von viel Kohlensäure- und wenig Kohlenoxydgas.

Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze zeichnen sich also im festen Zustande durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, und in ihren Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde so aus, dafs sie nicht mit anderen Substanzen verwechselt werden können.

LXIV. Sauerstoff. O.

Der Sauerstoff existirt in zwei verschiedenen Modificationen, als gewöhnlicher Sauerstoff und als Ozon. Der gewöhnliche Sauerstoff, weiterhin blofs Sauerstoff genannt, bildet im freien Zustande ein farbloses und geruchloses Gas, das in keinen anderen als in den gasförmigen Zustand gebracht werden konnte. Das Gas hat das specifische Gewicht 1,1056.

Seine wichtigste Eigenschaft ist die, die Verbrennung der verbrennlichen Körper weit lebhafter zu unterhalten, als die atmosphärische Luft, die nur durch ihren Sauerstoffgehalt das Verbrennen bewirkt. Taucht man in eine Flasche, welche mit Sauerstoffgas gefüllt ist, oder die Sauerstoffgas in überwiegenderer Menge, als derselbe in der atmosphärischen Luft enthalten ist, einen glimmenden Holzspahn, so entflammt er sich augenblicklich, und brennt mit lebhafterem Glanze als in der atmosphärischen Luft. Es ist dies die gewöhnlichste Methode, Sauerstoffgas von anderen Gasen zu unterscheiden, oder dasselbe in einem Gasgemenge zu erkennen, das überwiegend Sauerstoffgas enthält; wobei indessen zu bemerken ist, dafs auch Stickstoffoxydulgas, weniger das Stickstoffoxydgas, ähnliche Reactionen zeigen können.

Das Sauerstoffgas wirkt indessen meistentheils nur stark oxydirend und verbrennend auf Körper, die bis zu einem gewissen Grade erhitzt worden sind, und nur sehr wenige Körper in sehr fein zertheiltem Zustande besitzen die Eigenschaft, auch bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre sich zu entzünden. Der Sauerstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur nur von wenigen Körpern, und zwar ohne sichtliche Verbrennungserscheinungen, schnell aufgenommen, er oxydirt die meisten verbrennlichen Körper entweder nicht oder aufserordentlich langsam, oft auch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Der Sauerstoff läfst ferner ein Papier, das mit Stärkekleister und Jodkaliumlösung getränkt ist, unverändert.

Die Gegenwart des Sauerstoffs bewirkt die Erzeugung von gelbrothen Dämpfen, wenn farbloses Stickstoffoxydgas zu demselben gebracht wird. Das Sauerstoffgas, auch wenn es mit anderen Gasarten gemengt vorkommt, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch Phosphor, aber immer noch etwas langsam, absorbirt, ferner durch

Lösungen von alkalischen Schwefelmetallen, von schweflichter Säure, von schweflichtsauren Salzen, von schwefelsaurem Eisenoxydul (besonders wenn dieselbe mit Stickstoffoxydgas gesättigt worden ist), durch feuchtes Eisenoxydul- und Manganoxydulhydrat, durch Lösungen von Kupferchlorür in Ammoniak, und durch Lösungen von schweflichtsaurem Kupferoxydul-Oxyd in Ammoniak. Vor allen aber geschieht die Absorption des Sauerstoffs schnell durch eine Lösung von Pyrogallussäure in Kalihydrat. Dieselbe färbt sich dadurch schwarzroth, oder beinahe schwarz, und das Sauerstoffgas wird eben so schnell absorbirt, wie Kohlensäuregas durch befeuchtetes Kalihydrat, und fast in eben derselben Menge. Anstatt der Pyrogallussäure kann man sich mit demselben Erfolge der Gallussäure bedienen, aber die Anwendung der Lösung derselben in Kalihydrat hat die Unbequemlichkeit, dafs die Absorption des Sauerstoffs weit längere Zeit erfordert, fast eben so viele Stunden als Minuten bei Anwendung der Pyrogallussäure. Bei der Gallussäure mufs man einen Ueberschufs von Kalihydrat anwenden, denn das neutrale gallussaure Kali hält sich in einer Lösung an der Luft ohne Veränderung. Die Lösung mit Ueberschufs von Kalihydrat wird durch Sauerstoff dunkelroth, beinahe blutroth, und nach einiger Zeit braun. Auch eine Lösung von Gerbsäure in einem Ueberschufs von Kalihydrat kann zur Absorption des Sauerstoffs angewandt werden, aber die Absorption durch dieselbe findet noch langsamer statt, als durch Gallussäure (Liebig).

Die andere Modification des Sauerstoffs, das Ozon, ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt, sondern nur mit einer überwiegend grofsen Menge von Sauerstoff gemischt. Einen solchen ozonhaltigen Sauerstoff erhält man, wenn man durch Sauerstoffgas anhaltend elektrische Funken leitet, oder wenn man Sauerstoffgas durch Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure vermittelst eines elektrischen Stromes bereitet; es bildet sich ferner durch die Berührung der atmosphärischen Luft mit befeuchtetem Phosphor und noch auf manche andere Weise.

Das Ozon hat einen eigenthümlichen Geruch, der noch wahrzunehmen ist, wenn es auch nur in sehr geringer Menge in einem Gase, z. B. in der atmosphärischen Luft enthalten ist. Bei gewöhnlicher Temperatur geht es langsam, bei 100° schneller und bei 270° in kurzer Zeit vollständig in Sauerstoff über. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird es durch sehr viele Substanzen zersetzt, welche hierbei theils Sauerstoff aufnehmen oder auch abgeben, theils keine wahrnehmbare Veränderung erleiden. Wird ozonhaltiger Sauerstoff getrocknet, so ist das Ozon weit beständiger, und wird auch von Substanzen, welche feuchtes Ozon rasch zersetzen, wie von metallischem Eisen, Thallium, Arsen, von Manganoxydul- und Bleioxydsalzen

nicht zersetzt. Feuchtes Ozon zerstört schon bei gewöhnlicher Temperatur die organischen Farbstoffe, wie auch überhaupt fast alle organischen Substanzen, es oxydirt die Schwefelmetalle, die Salze von Eisenoxydul, Manganoxydul, Thalliumoxyd und Bleioxyd und die meisten Metalle, auch das Silber, nicht aber Gold und Platin. Mangansuperoxyd und Kupferoxyd zersetzen das Ozon rasch, ohne eine Gewichtsveränderung zu erleiden. Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd bilden, zersetzen das Ozon und verlieren gleichzeitig Sauerstoff. Mit überschüssigem Ammoniak bildet das Ozon salpetrichtsaures Ammoniak. Aus einer Lösung von Jodkalium scheidet das Ozon freies Jod aus, wird aber hierbei nicht vollständig absorbirt, sondern zersetzt, indem ein Theil des dasselbe bildenden Sauerstoffs wieder in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht; ozonfreier Sauerstoff scheidet aus einer Jodkaliumlösung nur Jod aus, wenn gleichzeitig eine Säure vorhanden ist. — Ein mit Stärkekleister und Jodkaliumlösung getränktes Papier wird in einem Gase, das auch nur wenig Ozon enthält, langsam gebläut, und ein Papier, welches mit einer Auflösung von Bleioxyd, Thalliumoxydul oder Manganoxydul getränkt ist, wird darin gebräunt.

Wenn gewisse organische Flüssigkeiten, wie Terpenthinöl, Bittermandelöl, Aether u. s. w. an der Luft, besonders unter Einfluſs des Sonnenlichts, Sauerstoff absorbirt haben, so bewirken sie ähnliche Oxydationserscheinungen, wie ozonhaltiger Sauerstoff.

Zusätze.

Indium. In *).

Das Indium ist in seiner Farbe dem Zinn ähnlich, weicher als Blei und dehnbar. An der Luft scheint es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu verändern, beim Erhitzen bis zum hellen Rothglühen verbrennt es mit violettblauem Licht zu Oxyd, welches die Wände des Gefäfses gelb beschlägt. Sein specifisches Gewicht ist 7,11 bis 7,36. Es schmilzt leicht auf Kohle vor dem Löthrohr, verflüchtigt sich stark, treibt mit metallischer Oberfläche, färbt die Flamme blau und giebt einen gelben Beschlag von Indiumoxyd, der durch die reducirende Flamme sich nur schwierig forttreiben läfst. In Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist das Metall etwas schwierig unter Wasserstoffgasentwickelung löslich, leicht aber in Salpetersäure.

Indiumoxyd. In O.

Das Indiumoxyd ist strohgelb, färbt sich beim Erhitzen vorübergehend rothbraun und löst sich leicht in Säuren auf. Durch Erhitzen in Wasserstoffgas wird es zu Metall reducirt, welches sich leicht dabei verflüchtigt; mit Kohle gemengt, giebt das Oxyd beim Erhitzen in Chlorgas ein flüchtiges weifses Chlorid, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Die Salze des Indiumoxyds sind farblos, wenn sie keine färbende Säure enthalten.

Kalihydrat bringt in den Lösungen der Salze einen voluminösen weifsen Niederschlag von Indiumoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs von Kali nicht auflöslich ist. Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert diese Fällung.

Ammoniak verhält sich wie Kalihydrat.

Kohlensaures Kali oder Natron giebt einen weifsen, Kohlensäure enthaltenden Niederschlag, der unlöslich ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels.

*) Alles hier Angeführte ist den über das Indium erschienenen Abhandlungen entnommen.

Kohlensaures Ammoniak löst den zuerst entstehenden Niederschlag wieder auf, wenn es im Ueberschufs angewendet wird; diese Lösung trübt sich beim Kochen.

Phosphorsaures Natron bringt einen weifsen, voluminösen Niederschlag hervor.

Kaliumeisencyanür fällt die Lösung weifs.

Kaliumeisencyanid bewirkt keine Veränderung.

Rhodankalium ebenfalls nicht.

Eine neutralisirte Lösung wird beim Kochen mit essigsaurem Natron getrübt, es bleibt aber Indiumoxyd aufgelöst. Wenn die Lösung Schwefelsäure enthält, so ist der Niederschlag basich-schwefelsaures Indiumoxyd, und die Fällung ist vollständiger.

Beim Kochen mit unterschweflichtsaurem Natron wird nur ein Theil des Indiums als Schwefelindium und basich-schwefelsaures Indiumoxyd gefällt.

Kohlensaurer Baryt fällt Indiumoxydhydrat und zwar vollständig.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer neutralen oder nur sehr schwach sauren Lösung gelbes Schwefelindium, von der Farbe des Schwefelcadmiums, aber nicht leicht vollständig. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist das Schwefelindium leicht löslich, und eine nur etwas stark durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemachte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt. Nach Zusatz einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natron zu dieser Lösung kann aber durch Schwefelwasserstoff alles Indium als Schwefelindium ausgefällt werden.

Schwefelammonium fällt Schwefelindium, welches beim Erwärmen in einem Ueberschufs von Schwefelammonium auflöslich ist, beim Erkalten aber wieder mit weifser Farbe abgeschieden wird.

Metallisches Zink fällt, besonders beim Erhitzen, metallisches Indium.

Besonders charakterisirt ist das Indium dadurch, dafs es, wie die meisten seiner Verbindungen, die nicht leuchtende Gasflamme schön blau färbt, und in einem Spectralapparate eine hell leuchtende blaue und eine weniger helle violette Linie zeigt.

Das Indiumoxyd färbt vor dem Löthrohr Glasflüsse nicht. Mit Borax erhält man durch Flattern ein emailartiges graues Glas, und mit Phosphorsalz und Zinn eine graue Perle.

Zu Seite 193.

Löst man den durch phosphorsaures Natron in einer Auflösung von Chlorbaryum hervorgebrachten Niederschlag in Chlor-

wasserstoffsäure auf, so entsteht in dieser Lösung durch Zusatz eines Ueberschusses von phosphorsaurem oder essigsaurem Natron, besonders beim Kochen, ein Niederschlag, der sich in Essigsäure nur sehr schwer auflöst. — Auflösungen von Chlorstrontium oder Chlorcalcium verhalten sich ähnlich, wie das Chlorbaryum.

Zu Seite 215.

Die bisher für Terbinerde gehaltene Substanz scheint ein Gemenge zu sein von Yttererde und Erbinerde mit etwas Ceroxyd und Didymoxyd.

Die Erbinerde (Erbinoxyd) ist nach dem Glühen schwach rosenroth und auch bei starker Weifsglühhitze unschmelzbar. Sie zeichnet sich dadurch aus, dafs sie, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird, mit grünem Lichte leuchtet, ohne sich im Geringsten zu verflüchtigen. In Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist sie schwer vollständig beim Erwärmen löslich; ihre Verbindungen sind mehr oder weniger hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen meistens mehr als die wasserfreien. Die Lösungen der Erbinerde geben ein Absorptionsspectrum, dessen dunkle Streifen zusammenfallen mit den hellen Streifen, welche das Spectrum der stark erhitzten Erbinerde zeigt. Hierdurch läfst sich die Erbinerde von der Yttererde unterscheiden, welche mit rein weifsem Lichte glüht und deren Lösungen nicht die Spur eines Absorptionsspectrums zeigen. (Bahr und Bunsen.)

Zu Seite 216.

Wird eine annähernd neutrale Lösung von Ceroxydul in Chlorwasserstoffsäure mit essigsaurem Natron im Ueberschufs versetzt und mit unterchlorichtsaurem Natron bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Cer als ein hellgelber Niederschlag vollständig ab, der sich aber beim Erkalten wieder mehr oder weniger in der essigsauren Lösung auflöst. Auflösungen von Lanthan- und Didymoxyd geben bei demselben Verfahren keinen Niederschlag. (Popp.)

Zu Seite 225.

Das Didymoxyd verhält sich beim starken Glühen der Erbinerde analog, es giebt ohne sich zu verflüchtigen ein Spectrum mit hellen Bändern, die mit den dunkeln des Absorptionsspectrums der Didymoxydlösungen zusammenfallen. (Bahr und Bunsen.) Durch das

Absorptionsspectrum läfst sich die Gegenwart des Didyms am sichersten nachweisen.

Zu Seite 269.

Wird eine Auflösung von Nickeloxyd in Cyankalium mit einem Ueberschufs von unterchlorichtsaurem Natron, so dafs die Lösung darnach riecht, gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Nickelsuperoxyd; eine Auflösung von Kobaltoxyd in Cyankalium bleibt bei demselben Verfahren klar. Es ist dies die beste Methode, um bei Gegenwart von Kobalt geringe Mengen von Nickel nachzuweisen.

Zu Seite 274.

Thalliumoxyd TlO *).

Phosphorsaures Natron bewirkt in einer Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Thalliumoxyd keine Fällung, fügt man darauf Ammoniak hinzu, so entsteht nach kurzer Zeit ein voluminöser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich, in schwefelsaurem, salpetersaurem oder essigsaurem Ammoniak aber sehr leicht löslich ist.

Rhodankalium bewirkt einen weifsen Niederschlag.

Oxalsäure bringt keinen Niederschlag hervor, nach Zusatz von Ammoniak setzt sich nur aus einer concentrirten Lösung nach einiger Zeit oxalsaures Thalliumoxyd ab.

Kaliumeisencyanid bewirkt keine Fällung.

Uebermangansaures Kali bringt in einer sauren oder neutralen Lösung von Thalliumoxyd einen bräunlichen Niederschlag hervor, der durch Wasser, welches dabei die Farbe der Uebermangansäure annimmt, in Thalliumtrioxyd und Mangansuperoxyd übergeführt wird. Wird eine sehr stark verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxyd getröpfelt, so wird die Lösung roth gefärbt, nach einiger Zeit aber wieder farblos, ohne dafs ein Niederschlag entsteht, wenn die Lösung hinreichend sauer ist. Versetzt man die Thalliumoxydlösung vorher mit kohlensaurem Natron, so wird übermangansaures Kali sofort entfärbt, indem sich ein brauner Niederschlag bildet.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer sauren Lösung nach Zu-

---

*) Thalliumoxyd und Thalliumtrioxyd sind die jetzt meistens gebrauchten Bezeichnungen für die Oxydationsstufen des Thalliums, welche S. 278 u. f. Thalliumoxydul und Thalliumoxyd genannt sind.

satz von essigsaurem Natron das Thallium vollständig als Schwefelthallium.

Wird eine Lösung von Thalliumoxyd mit kohlensaurem Natron übersättigt und darauf mit Chlorwasser versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Thalliumtrioxydhydrat. Nimmt man statt des kohlensauren Natrons essigsaures Natron, so entsteht der braune Niederschlag erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure werden die Auflösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Thalliumoxyd nicht verändert, setzt man aber gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag von Thalliumchlorid bald auf, und nach längerem Kochen ist alles Thalliumoxyd zu Thalliumtrioxyd oxydirt. Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali wirkt ebenso.

Thalliumtrioxyd TlO^3.

Uebersättigt man eine saure Lösung von Thalliumtrioxyd mit Kali, Ammoniak oder kohlensaurem Natron, so entsteht ein brauner Niederschlag von Thalliumtrioxydhydrat, der in einem Ueberschufs der Fällungsmittel nicht löslich ist. Durch eine concentrirte Lösung von Chlorammonium wird das Thalliumtrioxydhydrat leicht aufgelöst und aus dieser Lösung, wenn ein grofser Ueberschufs von Chlorammonium vorhanden ist, durch Ammoniak nicht ausgeschieden, durch starkes Verdünnen mit Wasser wird aber, besonders beim Erhitzen, das Thalliumtrioxyd wieder vollständig gefällt. — Sättigt man eine heifse concentrirte Lösung von Chlorammonium mit Thalliumtrioxydhydrat, so entsteht in der erkalteten klaren Lösung durch Ammoniak ein weifser Niederschlag ($N^3H^9TlCl^3$), welcher durch Wasser in Thalliumtrioxyd und Chlorammonium zersetzt wird.

Bei Gegenwart von Weinsteinsäure wird in der Lösung durch Ammoniak, Kali und kohlensaures Natron kein Niederschlag hervorgebracht.

Phosphorsaures Natron im Ueberschufs zu einer sauren Lösung von Thalliumtrioxyd gesetzt, bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der aber durch Wasser bald grün oder braun wird.

Nach Zusatz von essigsaurem Natron wird beim Kochen das Thalliumtrioxyd aus der Lösung vollständig gefällt.

Durch Oxalsäure entsteht in der Lösung des Thalliumtrioxyds ein weifser krystallinischer Niederschlag, der in vielem Wasser auflöslich ist.

Kaliumeisencyanür bringt in der Lösung des Thalliumtrioxyds einen gelben Niederschlag hervor. Kaliumeisencyanid bewirkt keine Fällung.

Rhodankalium bringt in der Lösung des Thalliumtrioxyds, wenn dieselbe nur schwach sauer ist, einen gelben Niederschlag hervor, enthält die Lösung mehr Säure, so entsteht durch einen Ueberschufs von Rhodankalium ein krystallinischer weifser Niederschlag.

Jodkalium bringt in der Lösung des Thalliumtrioxyds einen schwarzen Niederschlag hervor, der durch Erwärmen mit Jodkalium oder Alkohol gelb wird, indem sich Jod auflöst.

Platinchlorid fällt die Lösung des Thalliumtrioxyds nicht.

Schwefelwasserstoff reducirt das Thalliumtrioxyd in einer sauren Lösung unter Abscheidung von Schwefel zu Thalliumoxyd.

Schweflichte Säure, unterschweflichtsaures Natron und andere reducirende Substanzen führen das Thalliumtrioxyd leicht in Thalliumoxyd über.

Thalliumsäure.

Suspendirt man Thalliumtrioxydhydrat in einer concentrirten Lösung von Kalihydrat und leitet unter Erwärmen einen raschen Chlorstrom hindurch, so erhält man eine intensiv violettroth gefärbte Lösung, welche diese Säure des Thalliums enthält. Diese Lösung läfst sich durch Eindampfen concentriren, mit Wasser verdünnen und durch Filtrirpapier filtriren, ohne dafs sie sich zersetzt. Durch Säuren, auch durch verdünnte, wird sie unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt; Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus Chlor (Carstanjen).

Zu Seite 414.

Wird eine verdünnte Auflösung von *b*Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure mit Natronhydrat versetzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag durch mehr Natronhydrat wieder auf, aus dieser Lösung wird aber durch einen grofsen Ueberschufs von Natronhydrat das *b*Zinnoxyd fast vollständig abgeschieden. Eine Auflösung von *a*Zinnoxyd in Natronhydrat wird durch Zusatz von mehr Natronhydrat nicht gefällt. Eine Lösung von *b*Zinnoxyd in Kalihydrat wird beim Hinzufügen von Natronhydrat getrübt. — Der in einer Auflösung von *b*Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag wird durch längere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Lösung dunkelbraun gefärbt. — Wird *b*Zinnoxydhydrat mit starker Chlorwasserstoffsäure erwärmt, so wird das *b*Zinnoxyd allmälig in *a*Zinnoxyd übergeführt. (Barfoed.)

Zu Seite 482.

Das Niob bildet in Verbindung mit Sauerstoff nur eine Säure, die Niobsäure, von der Zusammensetzung Nb^2O^5, welche Säure identisch ist mit der als Unterniobsäure beschriebenen, während die S. 496 als Niobsäure beschriebene Substanz keine reine Niobverbindung ist, sondern Niobsäure gemengt mit Tantalsäure. Die als Unterniobchlorid beschriebene Verbindung ist Nioboxychlorid ($Nb^2O^2Cl^3$), und das gelbe Niobchlorid (Nb^2Cl^5) ist die einzige reine Chlorverbindung des Niobs; beide Verbindungen geben bei der Zersetzung mit Wasser dieselbe Säure, die Niobsäure. Nur wenn das gelbe Niobchlorid gemengt ist mit dem so ähnlichen Tantalchlorid, erhält man durch Zersetzung mit Wasser eine Säure mit etwas andern Eigenschaften. Das specifische Gewicht der Niobsäure, wenn sie mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen ist, ist 4,37 bis 4,46, und wenn sie durch längeres Rösten des Ammoniumnioboxyfluorids erhalten ist, 4,51 bis 4,53.

Die frisch gefällte Niobsäure löst sich in Fluorwasserstoffsäure leicht auf; nach Zusatz von Fluorkalium zu dieser Lösung bildet sich Kaliumnioboxyfluorid, welches bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 13 Theilen Wasser löslich ist, in kochendem Wasser ist es bei weitem löslicher und krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten in dünnen Lamellen. Die frisch gefällte Tantalsäure giebt unter denselben Umständen Kaliumtantalfluorid, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur erst in etwa 155 Theilen Wasser, dem etwas Fluorwasserstoffsäure zugesetzt ist (die Lösung dieses Salzes in reinem Wasser trübt sich nach kurzer Zeit), auflöst. Beim Kochen löst sich ebenfalls weit mehr davon auf, und aus der heifsen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen Nadeln. Wird das Kaliumnioboxyfluorid in starker Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, so erhält man aus dieser Lösung Kaliumniobfluorid, welches mit dem Kaliumtantalfluorid isomorph ist und sich durch Krystallisation nicht von demselben trennen läfst. Durch Behandeln mit reinem Wasser zerfällt aber das Kaliumniobfluorid wieder in Kaliumnioboxyfluorid und Fluorwasserstoffsäure.

Um in einer Niobsäure Tantalsäure nachzuweisen, löst man das frisch gefällte oder mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzene Gemenge der Säuren in etwas Fluorwasserstoffsäure auf, setzt zu der kochenden Lösung Fluorwasserstoff-Fluorkalium (etwa den 4ten Theil der angewendeten Niobsäure) hinzu und concentrirt die Lösung so weit, dafs sich jedenfalls beim Erkalten einige Krystalle abscheiden. Bestehen die Krystalle nur aus den Lamellen des Kaliumnioboxyfluorids, welche sich dann durch vorsichtiges Hinzufügen von etwas Wasser auflösen, ohne dafs Nadeln des Kaliumtantalfluorids sichtbar werden,

so enthielt die Niobsäure jedenfalls keine beträchtliche Menge Tantalsäure.

In Kaliumtantalfluorid läfst die Gegenwart von Kaliumnioboxyfluorid vermittelst Gerbsäure nachweisen, das erstere giebt damit einen lichtgelben Niederschlag (S. 475), das letztere einen dunkel orangerothen (S. 491).

Wird Niobsäurehydrat, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird die filtrirte Lösung, welche nur wenig Niobsäure enthält, durch Zink braun gefärbt, und giebt durch Zusatz von Ammoniak oder bei andauernder Einwirkung des Zinks einen braunen Niederschlag. Behandelt man aber den auf dem Filtrum gebliebenen Rückstand mit Wasser, so löst er sich fast vollständig klar auf, und diese Lösung, welche durch Filtriren klar wird, giebt mit Zink behandelt anfangs eine klare blaue Lösung, in welcher durch fortgesetzte Einwirkung des Zinks ein blauer Niederschlag entsteht.

Register.

Aluminium.

Antimon.

Arsenik.

Baryum.

Beryllium.

Blei.

Bor.

Brom.

Cadmium.

Cäsium.

Calcium.

Cer.

Chlor.

Chrom.

Didym.

Eisen.

Erbium.

Fluor.

Gold.

Indium.

Jod.

Iridium.

Kalium.

Kiesel.

Kobalt.

Kohle.

Kupfer.

Lanthan.

Lithium.

Magnesium.

Mangan.

Molybdän.

Natrium.

Nickel.

Niob.

Osmium.

Palladium.

Phosphor.

Platin.

Quecksilber.

Rhodium.

Rubidium.

Ruthen.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Silber.

Stickstoff.

Strontium.

Tantal.

Tellur.

Terbium.

Thallium.

Thorium.

Titan.

Uran.

Vanadin.

Wasserstoff.

Wismuth.

Wolfram.

Yttrium.

Zink.

Zinn.

Zirkonium.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.